



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Daniel Walker Tondo

**SÍNTESE E ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DE SURFACTANTES
DIPOLARES IÔNICOS. AVALIANDO O EFEITO DA LIGAÇÃO
DE ÍONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS**

Florianópolis
2011

DANIEL WALKER TONDO

**SÍNTESE E ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DE SURFACTANTES
DIPOLARES IÔNICOS. AVALIANDO O EFEITO DA LIGAÇÃO DE
ÍONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS**

Tese submetida ao Programa de
Pós-graduação em Química... da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de doutor em química organica
Orientador: Prof. Dr Faruk José
Nome Aguilera

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

T663s Tondo, Daniel Walker

Síntese e estudos físico-químicos de surfactantes dipolares iônicos. Avaliando o efeito da ligação de íon em micelas zwitteriônicas [tese] / Daniel Walker Tondo ; orientador, Faruk José Nome Aguilera. - Florianópolis, SC 2011.

174 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Hidrólise. 3. Sulfobetainas. 4. Micelas. 5. Potencial zeta. 6. Análise espectral. 7. Catálise micelar. I. Nome Aguilera, Faruk José. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Daniel Walker Tondo

**SÍNTESE E ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DE SURFACTANTES
DIPOLARES IÔNICOS. AVALIANDO O EFEITO DA LIGAÇÃO DE
ÍONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós -Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 10 de fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador

Prof. Dr. Antônio Luíz Braga
(UFSC)

Profª. Dra. Maria da Graça Nascimento
(UFSC)

Prof. Dr. Watson Loh
(IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke
(UFSC)

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
(IQ-UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

À Deus;

À minha família e aos meus amigos, pelo apoio e por sempre acreditarem em mim;

Ao Professor Faruk Nome, pela orientação, oportunidade e incentivo;

Aos Professores Watson Loh (UNICAMP), Maria da Graça Nascimento (UFSC), Gustavo Amadeu Micke (UFSC) e Antônio Luiz Braga (UFSC) por terem aceitado participar da banca examinadora, e em especial ao Professor Evaldo Sabadini (UNICAMP) por ter aceitado ser o relator desta tese;

Aos Professores: Haidi D. Fiedler, Gustavo A. Micke, Ana C. O. Costa, Clifford A.

Bunton, Edvaldo Sabadini e Watson Loh pela amizade e colaboração com este trabalho;

Aos colegas e amigos dos laboratórios 203 e 210, especialmente ao Elder, Jonas, Bruno e Jacks pelas contribuições diretas para a realização deste trabalho

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC;

À Pós-Graduação, em especial à Grace e ao Jadir pela eficiência e amizade;

À UFSC, CNPq, FAPESC, CAPES e ao INCT-catálise pela oportunidade e apoio financeiro;

E a todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo físico-químico de surfactantes dipolares iônicos ou zwitteriônicos, tendo como foco a investigação da ligação de íons em micelas dipolares iônicas. Inicialmente, é descrito o estudo de interação entre diversos íons e micelas de sulfobetaínas utilizando técnicas de eletroforese capilar, titulação calorimétrica isotérmica (ITC) e de espectroscopia UV/Vis, através de estudos cinéticos e de titulação espectrofotométrica. Os estudos de ITC, como a cinética de hidrólise ácida do HFD e a titulação espectrofotométrica do HNA mostraram que a ligação ânion-micela segue a ordem: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$ que é consistente com a série de Hofmeister. Além disso, o estudo cinético também mostrou que o ânion ClO_4^- liga-se preferencialmente às sulfobetaínas de maior cadeia hidrofóbica seguindo a ordem: SB3-10 < SB3-12 < SB3-14 < SB3-16. Os estudos cinéticos e de eletroforese capilar mostraram que a ligação entre o ânion ClO_4^- e micelas de SB3-14 é inibida com a adição de cátions e o grau de inibição aumenta com a valência do cátion na ordem: monovalente < bivalente < trivalente. Em seguida, é descrita a síntese de quatro surfactantes dipolares iônicos que contem um núcleo imidazólico e cadeias alquílicas com 10, 12, 14, e 16 átomos de carbonos, os quais diferem das sulfobetaínas apenas na porção catiônica. Parâmetros físico-químicos como número de agregação (N_{agg}), concentração micelar crítica (CMC) e solubilidade foram determinados para os novos surfactantes com o uso de técnicas de espectroscopia de fluorescência, tensiometria e espectroscopia UV/Vis respectivamente. Apesar da alta solubilidade das sulfobetaínas, a substituição do grupo amônio por um grupo imidazólico, como nos surfactantes sintetizados, causou um decréscimo acentuado na solubilidade devido à introdução de um grupo cíclico, rígido e aromático, no entanto, a adição de eletrólitos provocou um aumento intenso na solubilidade. Dos quatro surfactantes obtidos, foi selecionado o ImS3-14

para estudos da ligação de ânions em micelas, os quais foram realizados de maneira semelhante às sulfobetaínas, revelando que a preferência das micelas de ImS3-14 pelos ânions estudados segue a ordem: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^-$, que é a mesma observada para as sulfobetaínas. Por fim, foram realizados estudos teóricos computacionais e de eletroforese capilar, comparando a sulfobetaína SB3-14 e o novo surfactante ImS3-14. Os cálculos ab initio mostraram que as estruturas de ambos os surfactantes são muito similares, mas existem diferenças de distribuição de carga no grupo cabeça. O potencial zeta máximo para o ImS3-14 na presença do ânion perclorato é superior ao da SB3-14 nas mesmas condições, mostrando a superioridade do ImS3-14 em ligar ânions comparado à sulfobetaína SB3-14.

Palavras-chave: Sulfobetaínas, micelas dipolares iônicas, potencial zeta, hidrólise, espectroscopia, catálise micelar, ImS3-14

ABSTRACT

This work approaches the physical chemistry study of the dipolar ionic or zwitterionic surfactants, focusing on the investigation of ion binding to dipolar ionic micelles. Initially, a study concerning the interaction between several ions and sulfobetaine micelles is described using techniques of capillary electrophoresis, isothermal titration calorimetry (ITC) and UV/Vis spectroscopy. In this sense, all the experiments including ITC, the kinetic of hydrolysis of the HFD and the spectrophotometric titration of the HNA showed that binding of anions to micelles follows the order: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$ which is in agreement with the Hofmeister series. Besides, the kinetic study also showed that ClO_4^- anion preferentially binds to sulfobetaine with higher hydrophobic chain following the order: SB3-10 < SB3-12 < SB3-14 < SB3-16. Capillary electrophoresis as well as kinetic studies showed that the binding between ClO_4^- and SB3-14 micelles is inhibited by cation addition and the inhibition degree depends upon the cation valency in the order: monovalent < bivalent < trivalent. Four new dipolar ionic surfactants were synthesized containing imidazole moiety and alkyl chains with 10, 12, 14 and 16 carbon atoms, and they differ from sulfobetaines only in the cationic portion. Physical-chemical properties such as aggregation number (N_{agg}), critical micelle concentration (CMC) and solubility were obtained for the new surfactants using techniques of fluorescence spectroscopy, surface tension measurements and UV/Vis spectroscopy, respectively. Despite expected high sulfobetaine solubilities, replacement of ammonium by an imidazolium group, as in the synthesized surfactants, sharply decreased solubility due to the cyclic, rigid and aromatic system, however, addition of electrolytes strongly increase the solubility. Among the synthesized surfactants, the ImS3-14 was selected for the evaluation of anion binding to micelles and the studies were carried out similarly to those for sulfobetaines, disclosing a preference of ImS3-14 micelles for the studied anions in the order: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^-$, which is the same sequence observed for

sulfobetaines. Finally, theoretical and computational studies as well as capillary electrophoresis were performed comparing the sulfobetaine SB3-14 and the ImS3-14. Ab initio calculations showed similar structures for both surfactants, but differences for charge distribution of the headgroups were observed. The maximal zeta potential for ImS3-14 in the presence of ClO_4^- anion is greater compared to SB3-14 in the same conditions, showing the superiority of ImS3-14 in bind anions.

Keywords: Sulfobetaines, dipolar ionic micelles, zeta potential, hydrolysis, spectroscopy, micelar catalysis, ImS3-14.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural de um surfactante e suas regiões de diferentes polaridades.....	5
Figura 2 - Surfactantes disponíveis comercialmente.	5
Figura 3 - Variação de algumas propriedades da solução em função da concentração de surfactante: 1) Detergência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC. (ref ⁴)	9
Figura 4 - Micelização do brometo de tetradecilamônio em água. O aumento na temperatura na faixa de 25 a 160 °C causa um aumento na cmc (○) e uma queda no número de agregação (□). (ref ¹²).....	11
Figura 5 - Termodinâmica de micelização do brometo de tetradecilamônio em água. (ref ¹²)	12
Figura 6 - Representação de uma micela de um surfactante aniônico segundo o modelo de Stigter.....	14
Figura 7 - formas de surfactantes e diversos agregados resultantes de auto-associação em soluções coloidais: a) surfactante em forma de cone que resulta em b) , micela normal. c) surfactante em forma de rolha resultando em d) micela reversa com controle de tamanho pelo conteúdo de água. e) cilindros interconectados. f) fase lamelar planar. g) fase lamelar em forma de cebola. (ref ¹⁴)	17
Figura 8 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica	20

Figura 9 - Representação esquemática dos planos e camadas elétricas de uma partícula carregada e seus relativos potenciais.	28
Figura 10 – Estrutura geral das sulfobetainas.	34
Figura 11 - Modelo das esferas concêntricas para surfactantes dipolares iônicos. ⁴⁵	37
Figura 12 - Representação esquemática da micela dipolar iônica de SB3-12 mostrando o modelo de partição e o mecanismo de formação do par iônico. ⁴⁶	39
Figura 13 - Gráfico de potencial zeta (ζ_m) em função da concentração de sais: NaF (◆); NaOH (□); NaC ₂ H ₃ O ₂ (★); NaCl(■); NaBr(Δ); NaNO ₃ (▼); NaI (▽); NaBF ₄ (▲); NaC ₇ H ₇ SO ₃ (*); NaSCN (◇); NaClO ₄ (●); e NaPF ₆ (○), na presença de SB3-14 (0,05 M) e tetraborato de sódio (3,0 x10 ⁻³ M), a 25 °C e pH=9,0.....	43
Figura 14 - Gráfico de energia livre de transferência (ΔG_{tr}°) de ânions da fase aquosa para a superfície de micela zwitteriônica de SB3-14 em função da energia livre de hidratação (ΔG_{hid}°) ⁶⁰	46
Figura 15 - Gráfico de log k_{rel} para a hidrólise do 2-(<i>p</i> -heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD, 1,10 x10 ⁻⁵ M) em função da concentração de NaCl (■); NaBr (Δ); NaNO ₃ (▼); NaBF ₄ (▲); NaC ₇ H ₇ SO ₃ (□); NaI (▽); NaClO ₄ (●); NaPF ₆ (○), na presença de SB3-14 (0,05 M), HCl (5,0 x10 ⁻³ M) e a 25,0 °C. O valor de k_{obs} =2,50 x10 ⁻³ s ⁻¹ corresponde a [Sal]=0.	47
Figura 16 – Mudanças nas energias livres de ativação para a hidrólise do HFD versus a energia livre de transferência dos ânions da fase aquosa para a micela zwitteriônica.	49
Figura 17 - Representação do modelo da pseudo-fase. ⁶¹	51

Figura 18 – Estrutura de um derivado de fosfatidilcolina.....	56
Figura 19 – Variação com a temperatura na flexibilidade das cadeias de hidrocarbonetos na bicamada lipídica. (a) Em temperatura fisiológica, a bicamada está presente como um cristal líquido, na qual alguma ordem existe. (b) Em temperaturas menores que a temperatura de transição de fase, as cadeias são altamente “congeladas” e a bicamada existe na forma de um gel.	57
Figura 20 – Espectros sucessivos de UV/Vis para a titulação da base NA^- com HCl. A seta no gráfico representa o aumento da absorbância em 358 nm devido ao aparecimento da espécie protonada HNA.	84
Figura 21 - Gráfico da absorbância do HNA ($8,0 \times 10^{-5}$ M) a 358 nm vs pH (O) controlado pela adição de HCl e vs concentração de NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO_3 (▼), NaBF_4 (▲), NaTos (*), NaClO_4 (●) e NaPF_6 (◆), na presença de 0,001 M de HCl, a 25,0 °C. [SB3-14] = 0,05 M.	85
Figura 22 – Gráfico do pH aparente contra a concentração total de sal com 0,001 M de HCl e [SB3-14] = 0,05 M, a 25,0 °C: NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO_3 (▼), NaBF_4 (▲), NaTos (*), NaClO_4 (●) and NaPF_6 (◆)	86
Figura 23 - Registro de dois experimentos de titulação calorimétrica isotérmica realizados no VP-ITC a 25°C. (A) Titulação de água pura com solução de NaBr 0,672 M. (B) Titulação de uma solução 0,05 M de SB3-14 com solução 0,672 M de NaBr. O volume de cada alíquota injetada foi de 3 µL, com exceção da primeira, a qual foi de 1 µL.....	89
Figura 24 - Variação da entalpia observada por mol de sal adicionado versus o aumento da concentração molar de NaClO_4 (■), NaTos (●), NaNO_3 (○), NaBr (▼) NaCl (▲) a 25°C.....	90

Figura 25– (A) Espectros sucessivos de UV/Vis da reação de hidrólise ácida do HFD ($1,10 \times 10^{-5}$ M) com ácido clorídrico (HCl, $1,0 \times 10^{-3}$ M) a 25°C e na presença de micelas de sulfobetaina (SB3-14, 0,05 M) (B) Absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm *versus* o tempo da reação. A linha corresponde ao ajuste teórico, considerando uma reação de primeira-ordem. 93

Figura 26 – Gráfico de $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD, $1,10 \times 10^{-5}$ M) em função da concentração de NaClO_4 na presença de 0,05 M das sulfobetainas SB3-10 (●); SB3-12 (▲); SB3-14 (■) e SB3-16 (▼) a 25°C 95

Figura 27 – Gráfico de $\log k_{\text{rel}}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD, $1,10 \times 10^{-5}$ M) a $25,0^\circ\text{C}$, em função da concentração de LiCl (*); NaCl(◆); KCl(△); MgCl_2 (■); CaCl_2 (▲); BeCl_2 (○); AlCl_3 (▼); LaCl_3 (●); ErCl_3 (□), na presença de NaClO_4 (0,02 M), HCl ($5,0 \times 10^{-3}$ M), e SB3-14 (0,05 M). O valor de $k_{\text{obs}} = 2,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ corresponde a $[\text{Sal}] = 0$ 102

Figura 28 – Efeito dos sais LiCl (■), CsCl (○), MgCl_2 (▲), CaCl_2 (□), BeCl_2 (●) e AlCl_3 (▼) sobre o potencial zeta das micelas de SB3-14 ($[\text{SB3-14}] = 0,05$ M) a 25°C , tetraborato de sódio, pH 9,0. 105

Figura 29 – Absorbância em 480 nm *versus* temperatura ($^\circ\text{C}$) de uma solução de ImS3-14 0,002 M. A temperatura de solubilidade é tomada do ponto de quebra. 107

Figura 30 – Solubilidade do ImS3-10 (●), ImS3-12 (○) e ImS3-14 (■) com dependência da temperatura ($^\circ\text{C}$). As quebras observadas nas

inclinações correspondem à mudanças nos aumentos das solubilidades.

..... 110

Figura 31 – Tensão superficial versus \log [ImS3-10] (\blacktriangle), [ImS3-12] (\bullet), [ImS3-14] (\blacksquare), com 80 mM de NaCl e [ImS3-16] (\circ) com 120 mM de NaCl. T = 25° C. 111

Figura 32 – Tensão superficial versus \log [ImS3-14] com 80 mM de NaCl (\blacktriangledown) e NaClO₄ (\blacktriangle), T = 25° C. Os valores de CMC são $1,02 \times 10^{-4}$ e $5,75 \times 10^{-5}$ M, respectivamente..... 113

Figura 33 – Influência da concentração de DPC na intensidade de fluorescência do pireno para soluções de ImS3-10 (\blacksquare), ImS3-12 (\blacktriangle), ImS3-14 (\bullet) na presença de 0,08 M de NaCl e ImS3-16 (\circ) na presença de 0,22 M de NaCl..... 115

Figura 34 – Influência da concentração de DPC na intensidade de fluorescência do pireno para soluções de ImS3-14 a 0,01 M na presença de 0,08 M de NaCl (\blacktriangledown) e na presença de NaClO₄ nas concentrações de 0,08 (\bullet), 0,120 (\blacktriangle), 0,16 (\circ) e 0,20 mol.L⁻¹ (\blacksquare)..... 118

Figura 35 – (A) Espectros sucessivos de UV/Vis da reação de hidrólise ácida do HFD ($1,10 \times 10^{-5}$ M) com ácido clorídrico (HCl, $1,0 \times 10^{-3}$ M) a 25 °C e na presença de micelas de ImS3-14, 0,01 M e 0,08 M de NaCl. (B) Absorbância em $\lambda_{\max} = 286$ nm *versus* o tempo da reação (esquema 5). A linha corresponde ao ajuste teórico, considerando uma reação de primeira-ordem. 120

Figura 36 – Efeito dos ânions Br⁻ (\bullet), NO₃⁻ (\circ), Tosilato (\blacksquare) e ClO₄⁻ (\blacktriangle) sobre a hidrólise do HFD com 0,001 M de HCl e 0,01 M de ImS3-14 a 25°C. Abaixo de 0,08 M dos sais, a força iônica foi mantida constante a

0,08 M com NaCl. Na ausência dos sais adicionados $k_{\text{obs}} = 7,45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	122
Figura 37 – Gráfico da absorvância do HNA ($8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) a 358 nm versus pH com a adição de HCl a uma solução 0.08 M de NaCl na ausência de surfactante (\circ) e na presença de 0.01 M de ImS3-14 com 0.08 M de NaCl (\blacktriangledown) e NaClO_4 (\blacktriangle).	126
Figura 38 – Gráfico do pH aparente versus pH observado com 0,01 M de ImS3-14 e 0,08 M de de NaCl (\blacktriangledown) e NaClO_4 (\blacktriangle).	127
Figura 39 – Geometrias calculadas em nível PCM/HF/6-31+G(d) para as moléculas dos surfactantes (esquerda) e cargas atômicas naturais dos grupos cabeça (direita).	129
Figura 40 - Efeito do NaClO_4 sobre o potencial zeta das micelas de 0.01 M SB3-14 (\blacksquare) e ImS3-14 (\bullet) a 25° C, tetraborato de sódio, pH 9,0. Para todos os pontos experimentais, $[\text{NaCl}] + [\text{NaClO}_4] = 0.08 \text{ M}$	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características estruturais de algumas classes de surfactantes.	6
Tabela 2 - Estruturas de algumas classes de surfactantes dipolares iônicos.....	32
Tabela 3 – Efeito dos ânions sobre o potencial zeta, a constante B, a energia de transferência e a constante de partição dos ânions obtidos por eletroforese capilar.....	45
Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados da reação de hidrólise do 2-(<i>p</i> -heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD, $1,10 \times 10^{-5}$ M) em função do aumento da concentração de NaClO_4 , na presença de 0,05 M de diferentes sulfobetaínas, HCl ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e a 25,0 °C.	98
Tabela 5 – valores de cmc obtidos por tensiometria para os surfactantes estudados	112
Tabela 6 – Números de agregação obtidos por espectroscopia de fluorescência para os surfactantes estudados.....	116
Tabela 7 – Efeito do íon perclorato sobre o potencial zeta e a constante de Langmuir obtidos por eletroforese capilar	134

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CMC	Concentração micelar crítica
ΔG	Diferença de energia livre de Gibbs
ΔH	Diferença de entalpia
ΔS	Diferença de entropia
n_i^0	Concentração do íon na solução
β	Grau de contra-íons ligados à micela
μ	Potencial eletrostático
ρ	Densidade de carga
ϵ	Permissividade relativa do meio
μ_0	Força iônica da solução
ϵ_0	Permissividade no vácuo
A	Atividade
\AA	Angstroms
α	Carga micelar fracional
K	Constante de equilíbrio da reação
k	Constante da velocidade de reação
K_s	Constante de associação
k_{obs}	Constante de velocidade observada
k_{rel}	Constante de velocidade relativa
R	Constante dos gases
T	Temperatura
Z_i	Carga do íon

LaCFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais - Sala 315 - CFM
F	Constante de Faraday
M	Molar = mol.L ⁻¹
mV	Milivolts
N_{agg}	Número de Agregação
pH	Potencial hidrogeniônico
PIE	Modelo de pseudofase e troca iônica
pK	Medida da constante de equilíbrio
Na(AOT)	bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio
SB3-10	<i>N</i> -decil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SB3-12	<i>N</i> -dodecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SB3-14	<i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SB3-16	<i>N</i> -hexadecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
ImS3-10	3-(1-decil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
ImS3-12	3-(1-dodecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
ImS3-14	3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
ImS3-16	3-(1-hexadecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
CTAC	Cloreto de cetiltrimetilamônio
SDS	Dodecilsulfato de sódio
HNA	Ácido 1-hidroxi-1-naftóico
HFD	2-(<i>p</i> -heptoxifenil)-1,3-dioxolano
DPC	4-carboxi-1- <i>n</i> -dodecilpiridinium
s	Segundo
UV/Vis	Região do espectro eletromagnético compreendida desde o

	ultravioleta até o visível
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida de uma reação
t_R	Tempo de retenção
ζ	Potencial zeta
μ_e	Mobilidade eletroforética
Abs	Absorbância
λ	Comprimento de onda
m/z	Razão massa/carga de um íon
Q	Excesso de carga por micela
R_m	Raio da micela esférica
κ	Parâmetro de blindagem de Debye-Huckel
Φ_0	Potencial de superfície (adimensional)
K_L	Constante de Langmuir para ligação entre íons e micela
nL	nanolitros
γ	Tensão superficial
mN	milinewtons
PCM	Polarizable continuum model
$\theta_{\text{máx}}$	Ocupação máxima dos íons na fase micelar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	1
1.2 SURFACTANTES E ESTRUTURAS ORGANIZADAS	4
1.3 POTENCIAL DE SUPERFÍCIE.....	18
1.3.1 Potencial Zeta	26
1.4 SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS	30
1.5 LIGAÇÃO DE ÍONS EM MICELAS DIPOLARES IÔNICAS... 34	
1.6 CATÁLISE MICELAR	49
1.7 ESTRUTURAS ANFIFÍLICAS E AS MEMBRANAS BIOLÓGICAS	55
2. OBJETIVOS.....	59
2.1 OBJETIVOS GERAIS	59
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	60
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1 EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS COMPUTACIONAIS	61
3.2 REAGENTES	65
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS E DEMAIS COMPOSTOS	66
3.3.1 Síntese dos surfactantes dipolares iônicos 3-(1-alkilimidazólio-3-il)propano-1-sulfonato.	66
3.3.2 Síntese do 2-(<i>p</i> -heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD)	69
3.3.3 Síntese do 4-carboxi-1- <i>n</i> -dodecilpiridínio (DPC).....	71
3.3.4 Síntese do 4-toluenosulfonato de sódio	72
3.4 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS	73
3.4.1 Titulação espectrofotométrica do ácido 1-hidróxi-2-naftóico (HNA).....	73

3.5 MEDIDAS DE SOLUBILIDADE	74
3.6 MEDIDAS DE TENSIOMETRIA	74
3.7 MEDIDAS DE ELETROFORESE CAPILAR	75
3.8 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA	77
3.9 MEDIDAS CINÉTICAS	78
3.9.1 Cinética de hidrólise do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD)	79
3.10 TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS ISOTÉRMICAS	80
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1 ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS DE SULFOBETAÍNAS	83
4.1.1 Estudo por titulação espectrofotométrica	83
4.1.2 Estudo por titulação calorimétrica isotérmica	88
4.1.3 Estudo cinético por espectroscopia UV/Vis	91
4.1.3.1 Interação entre o ânion ClO_4^- e sulfobetaínas	91
4.1.3.2 Efeito dos cátions na hidrólise ácida do HFD na presença da sulfobetaína SB3-14	99
4.1.4 Estudo por eletroforese capilar: Interação entre cátions e micelas de SB3-14	103
4.2 ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS 3-(1-ALQUIL-IMIDAZÓLIO-3- IL)PROPANO-1-SULFONATO	105
4.2.1 Determinação da solubilidade por espectroscopia UV-vis	106
4.2.2 Estudos de tensiometria: determinação dos valores de concentração micelar crítica (CMC)	110
4.2.3 Estudo por espectroscopia de fluorescência: determinação dos valores de número de agregação (N_{agg})	114

4.3 ESTUDO DA LIGAÇÃO DE ÂNIONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS DE ImS3-14	118
4.3.1 Estudo cinético por espectroscopia UV/Vis	119
4.3.2 Estudo por titulação espectrofotométrica	124
4.4 ESTUDOS COMPARATIVOS ENTRE AS SULFOBETAÍNAS E OS SURFACTANTES DO TIPO E 3-(1-ALQUIL-IMIDAZÓLIO-3- IL)PROPANO-1-SULFONATO: ImS3-14 versus SB3-14.	127
4.4.1 Estudo teórico computacional: otimização das estruturas em fase líquida e determinação das cargas atômicas dos grupos cabeça.	128
4.4.2 Estudo do potencial zeta das micelas na presença dos ânions ClO ₄ ⁻ e Cl ⁻ por eletroforese capilar	129
5.CONCLUSÕES.....	135
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
APÊNDICES.....	155
ARTIGOS PUBLICADOS.....	173

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

O emprego de surfactantes é bastante antigo, sendo os detergentes aniônicos que constituem o sabão o exemplo mais clássico. No princípio do século XIX ainda se pensava que o sabão fosse uma simples mistura mecânica de gordura e álcali, até que o químico francês Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) mostrou que sua formação era na realidade uma reação química resultando na formação de sais de ácidos graxos.¹ Tensoativos ou surfactantes são compostos amplamente estudados na físico-química, sendo conhecidos principalmente por suas características e aplicações, tanto na indústria quanto no laboratório. Desde então muito já se foi investigado e discutido sobre as particularidades e o comportamento desses compostos anfílicos, principalmente quando os mesmos se encontram em ambientes específicos, o que pode ir de uma simples solução aquosa até uma combinação variada de solventes ou até mesmo soluções complexas, como fluidos intracelulares.² De fato, é em solução que os surfactantes exibem propriedades únicas e interessantes, despertando a atenção de cientistas e pesquisadores há mais de dois séculos.¹

Os surfactantes possuem a capacidade de reduzirem a tensão interfacial e superficial das soluções.^{3, 4} Essas duas características são

cruciais na modificação de soluções e são elas que fazem com que os surfactantes sejam apropriados para uma infinidade de aplicações industriais envolvendo lubrificação, emulsificação, detergência, capacidade espumante, molhabilidade, dispersão de fases e solubilização. A maior utilização dos surfactantes se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene.³ Até o ano de 2000, a produção mundial de surfactantes excedia 3 milhões de toneladas por ano, sendo a maioria destinada à fabricação de detergentes de uso doméstico e industrial.⁵

Muitos surfactantes são naturais e estão amplamente distribuídos em sistemas vivos, fazendo parte das mais variadas estruturas celulares, principalmente de membranas biológicas. Os maiores exemplos são a fosfatidilcolina e a esfingomielina, surfactantes dipolares iônicos que compõem a dupla camada lipídica nas membranas biológicas.² Além disso, vários compostos com propriedades tenso-ativas são sintetizados por organismos vivos: saponinas, glicolipídios e sais biliares são produzidos por plantas, microrganismos e organismos animais, respectivamente.⁶ Os compostos de origem microbiana que exibem certas propriedades surfactantes, tais como, diminuir a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante, são denominados biossurfactantes.⁶⁻⁸

Atualmente, a grande maioria dos surfactantes de uso comercial é derivada do petróleo. Nos países industrializados, a produção de surfactantes acompanha o crescimento na produção da indústria petroquímica, sendo que nos países em desenvolvimento existe uma ligeira predominância dos surfactantes naturais.⁶ Há uma tendência de substituir surfactantes de origem petroquímica não biodegradáveis como os alquil benzenos ramificados, que se tornam um problema de poluição e contaminação do ambiente, principalmente de águas e efluentes. Por consistirem em uma alternativa interessante, os biossurfactantes possuem maior especificidade, sendo mais dinâmicos e de maior aplicabilidade.

Os surfactantes são utilizados em praticamente todas as áreas da química graças à sua capacidade de modificar o meio reacional permitindo a solubilização de espécies insolúveis pela formação de agregados, promovendo um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, o equilíbrio químico das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica das mesmas.⁴

Os surfactantes dipolares iônicos, também conhecidos como dipolares iônicos, são particularmente importantes, por constituírem estruturas celulares e fazerem parte de membranas biológicas é importante entender e investigar fenômenos ligados à interação entre espécies iônicas com miméticos das membranas celulares. Micelas zwitteriônicas constituem uma boa aproximação da superfície celular, constituída pela dupla camada lipídica. O estudo da ligação de íons em

micelas zwitteriônicas e a elucidação da ordem da ligação dos mesmos é uma tarefa extremamente importante da físico-química orgânica e da química de superfície e colóides.

1.2 SURFACTANTES E ESTRUTURAS ORGANIZADAS

Surfactantes são moléculas bifuncionais, contendo em sua estrutura uma cadeia hidrofóbica e uma extremidade ou cabeça hidrofílica (**figura 1**). O fato de uma mesma molécula conter uma porção de alta e outra de baixa polaridade confere aos surfactantes propriedades notáveis. Quando em soluções aquosas diluídas ($< 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) apresentam comportamento similar a eletrólitos fortes. Porém, em altas concentrações ocorrem desvios do comportamento ideal.⁹ Quando adicionados à água, surfactantes tendem à auto associar-se, de modo a minimizar o contato com as moléculas de água, buscando o decréscimo da energia livre do sistema, o que resulta na formação de diversos agregados.¹⁰ Se a água for capaz de solubilizar igualmente a cabeça polar e a cadeia alquílica não há formação de estruturas organizadas.

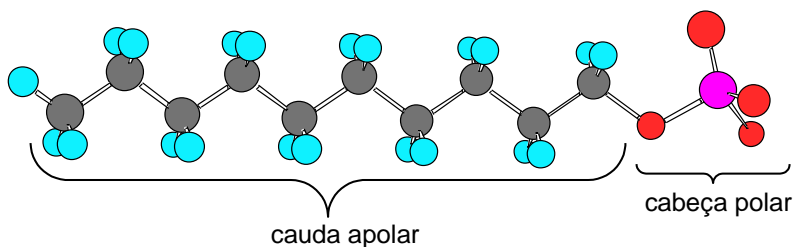


Figura 1 - Representação estrutural de um surfactante e suas regiões de diferentes polaridades

Os surfactantes mais comumente utilizados são aqueles de cadeia única como o aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS), os catiônicos cloreto e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAC e CTAB) e ainda o aniônico de cadeia dupla bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio (AOT) (**figura 2**).

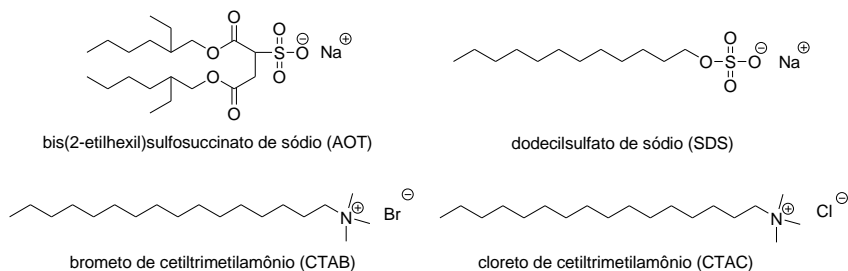
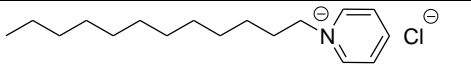
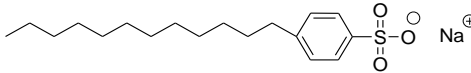
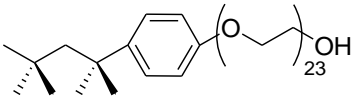
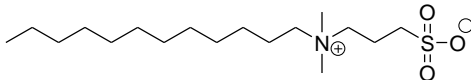


Figura 2 - Surfactantes disponíveis comercialmente.

Dependendo da estrutura química dos grupos polares, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou dipolares iônicos. A região apolar pode ter diferentes comprimentos, conter insaturações e/ou consistir de duas ou mais cadeias. Alguns exemplos estão apresentados na **tabela 1**.

Tabela 1 - Características estruturais de algumas classes de surfactantes.

TIPO	NOME	ESTRUTURA
Catiônico	Cloreto de dodecilpiridino	
Aniônico	Dodecil benzeno sulfonato de sódio	
Neutro	Polioxietileno (9-10) p-terc-octilfenol (Triton X-100)	
Dipolar iônico	<i>N</i> -dodecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato	

A formação de estruturas organizadas, processo conhecido também por micelização, depende de uma soma de fatores, tais como a hidrofobicidade das cadeias de hidrocarboneto em água, a carga total e a distribuição de carga no surfactante, a natureza do grupo polar, o pH da solução, o contra-íon e o tipo e concentração do eletrólito adicionado.¹¹⁻²⁰ Surfactantes também podem sofrer transformações e se reorganizarem em diferentes estruturas em resposta às mudanças como pressão, temperatura e a presença de outras espécies químicas em solução.^{11, 12, 16, 20}

A estabilidade dos agregados está relacionada com a morfologia das micelas e depende basicamente de dois efeitos: i) o efeito hidrofóbico e ii) as interações eletrostáticas e polares dos grupos hidrofílicos.^{11, 21-23} Nesse aspecto, existem valores de concentração de surfactante e de temperatura da solução onde ocorre processo de micelização e abaixo dos quais apenas existem os monômeros livres em solução. Esta concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC) e a temperatura denominada temperatura Kraft.^{9, 11, 12} Abaixo da CMC, os monômeros de surfactante se encontram relativamente organizados na superfície do líquido em equilíbrio dinâmico com os monômeros no interior da solução. Quando a solução atinge a saturação, as moléculas do surfactante buscam uma organização de modo a diminuir a energia livre do sistema. É nesse ponto que ocorre a formação dos agregados.^{4, 21, 22}

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, porém, são destruídas pela diluição com água quando a

concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC.²⁴ Com a formação de agregados várias propriedades físico-químicas da solução tais como viscosidade, tensão superficial, pressão osmótica, densidade, calor específico, propriedades de transporte como viscosidade, propriedades óticas e espectroscópicas da solução e condutividade elétrica são afetadas,⁹ esta última apenas para surfactantes iônicos. É importante notar no entanto, que tais mudanças ocorrem dentro de uma faixa de concentração de surfactante ao invés de um ponto específico. A **figura 3** mostra a variação de algumas propriedades que ocorrem na solução com o aumento da concentração de surfactante. O espaço compreendido entre as linhas tracejadas indica a CMC experimental para o surfactante.

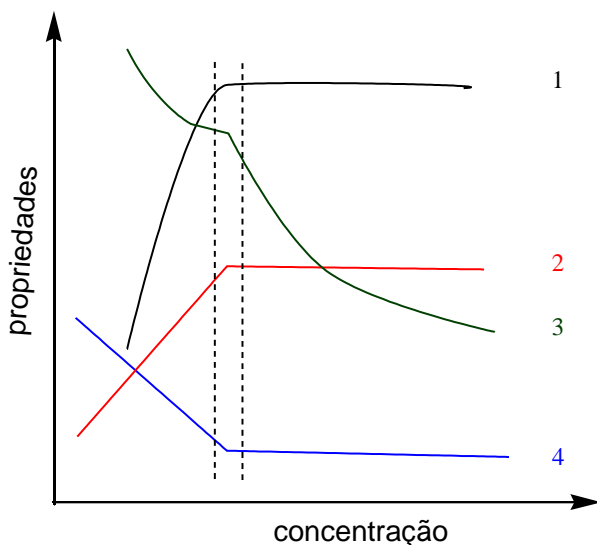


Figura 3 - Variação de algumas propriedades da solução em função da concentração de surfactante: 1) Detergência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC. (ref⁴)

Os valores de CMC variam com a natureza do surfactante, sendo que os não iônicos e dipolares iônicos possuem tipicamente valores menores de CMC que os compostos iônicos similares. Isto acontece porque não há repulsão eletrostática formal entre os grupos cabeça hidrofílica. O tamanho da cadeia hidrofóbica possui forte influência sobre o fenômeno de agregação e a CMC diminui com o aumento do comprimento da cadeia apolar, sendo maior para micelas iônicas do que para não iônicas ou dipolares iônicas.^{11, 12} Outro fator importante além da CMC, o número de agregação (N_{agg}), definido como o número de

monômeros de surfactante por agregado, pode variar de 50 a 200 para uma micela clássica. O N_{agg} decresce com o aumento da hidrofilicidade do grupo polar para surfactantes iônicos e aumenta com a concentração dos contra-íons em solução. O N_{agg} também depende da natureza dos contra-íons. Contra-íons divalentes, levam a menores valores da CMC que monovalentes, pois a ligação de íon divalentes leva ao decréscimo da entropia.^{11, 12}

Apesar da micelização ser um processo espontâneo, ainda faltavam estudos termodinâmicos que explicassem o processo. A interação entre espécies hidrofóbicas e a água foi estudada durante vários anos na tentativa de explicar o fenômeno da agregação. O primeiro estudo nessa área foi realizado por Frank e Evans²⁵ em 1945, que ao estudarem a transferência do argônio, do hexano para a água, observaram um processo entalpicamente favorável ($\Delta H^\circ = -2,68$ kcal/mol), porém entropicamente desfavorável ($\Delta S^\circ = -17,3$ cal/mol.K) resultando em um aumento na energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ = 2,48$ kcal/mol). Baseado no valor da entropia, Frank e Evans concluíram que grupos apolares (nesse caso, o argônio) induziam um aumento da organização na estrutura da água e nas suas imediatas vizinhanças. Em 1982, Wightman e col,²⁶ estudando a termodinâmica de micelização do brometo de tetradecilamônio de 25 a 160 °C, observaram que as forças hidrofóbicas que regem o processo são praticamente independentes da temperatura. Wightman e col observaram que o aumento na temperatura causa aumento na CMC do surfactante, porém uma queda no número de

agregação, sendo que existe uma compensação no processo (**figura 4**). A **figura 5** mostra que as grandes mudanças na entalpia e na entropia se compensam de modo a deixar a energia livre quase invariável, embora ela apresente um pequeno mínimo característico a 90 °C.

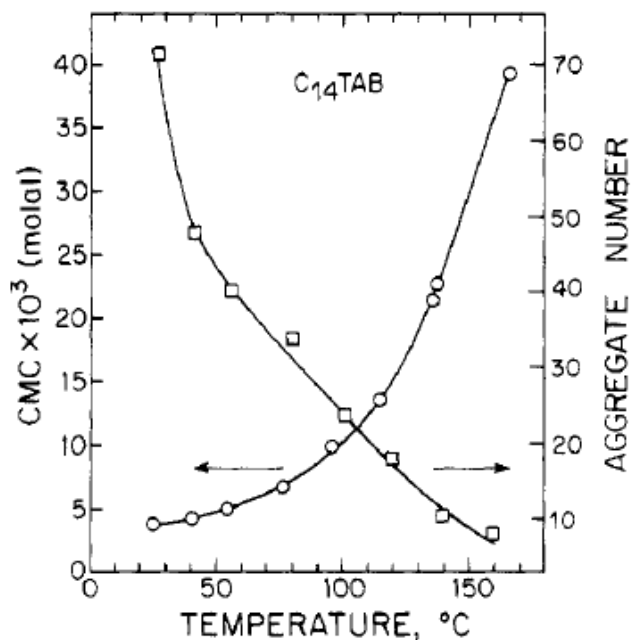


Figura 4 - Micelização do brometo de tetradecilamônio em água. O aumento na temperatura na faixa de 25 a 160 °C causa um aumento na cmc (○) e uma queda no número de agregação (□). (ref¹²)

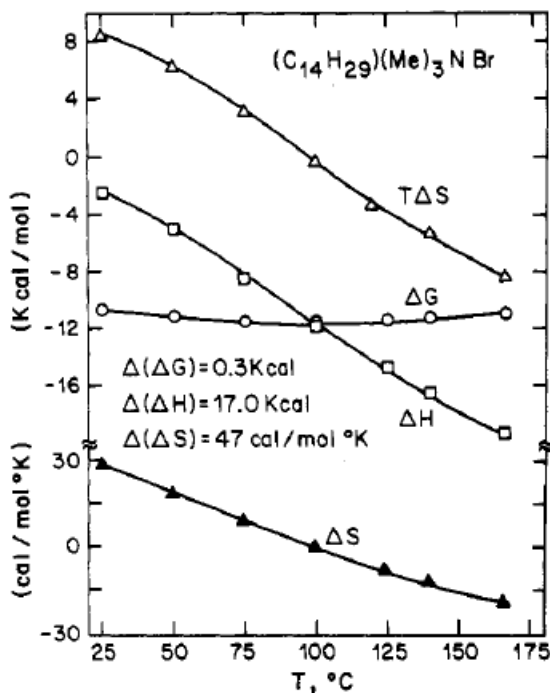


Figura 5 - Termodinâmica de micelização do brometo de tetradecilamônio em água. (ref¹²)

Em altas temperaturas, a elevada entropia negativa reflete a ordem associada com a transferência da cadeia de hidrocarbonetos para fora da água e para dentro da micela, com as cabeças polares orientadas para a interface. Em outras palavras, em altas temperaturas o processo de micelização é governado por mudanças na entalpia. Para temperatura de

25 °C o mesmo processo deve ocorrer, mas os valores de ΔH e ΔS são determinados pelas mudanças estruturais da água.

Vários modelos estruturais de micelas e outras estruturas organizadas foram propostos ao longo de décadas de pesquisas, com base em medidas de espalhamento de luz, nêutrons e raio-X, simulação de dinâmica molecular, medidas de RMN e EPR e autodifusão por marcação radioativa.²⁷ Além destas, análises de microscopia como a vídeo-microscopia e a microscopia eletrônica de crio-transmissão¹² têm sido empregadas na caracterização de estruturas mais complexas, como vesículas e bicamadas. Diversos são os modelos que tentam ilustrar a forma e comportamento de uma micela, entre eles tem-se a forma esférica inicialmente proposta por Hartley e reforçada por Stigter e Gruem, e os modelos de ‘cacho de uva’ de Menger, de blocos de Fromherz e de rede de Dill-Flory.^{21, 28, 29}

Dentre os modelos de micelas mais aceitos, destaca-se o modelo de Stigter (**figura 6**). Os monômeros, segundo Stigter, se organizariam em forma esférica, onde todas as porções hidrofóbicas do surfactante estariam voltadas para o centro, formando o núcleo, e os grupamentos hidrofílicos na superfície da esfera, formando a interface com a água. O diâmetro do núcleo micelar varia com o tamanho da cauda do surfactante. A camada de Stern é formada pelas cabeças iônicas do surfactante e seus respectivos contra-íons não dissociados formando uma dupla camada elétrica compacta que circunda a superfície externa da esfera micelar. Há

uma outra camada mais externa e mais difusa, a qual contém os aníons remanescentes, é denominada de camada de Gouy-Chapman.^{29, 30}

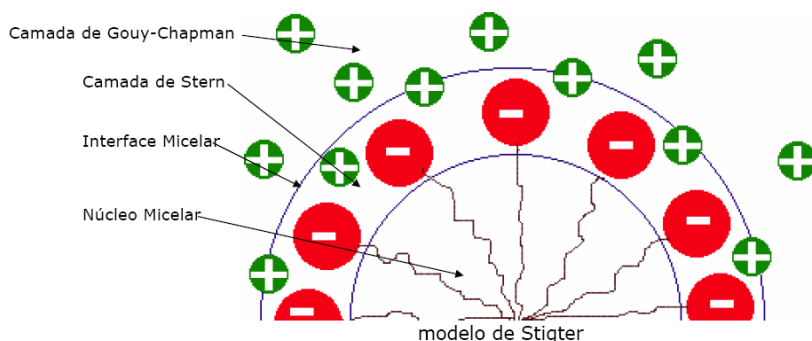


Figura 6 - Representação de uma micela de um surfactante aniônico segundo o modelo de Stigter.

A camada de Stern pode sofrer facilmente compactação, sendo responsável pela redução da carga total da micela. Muitos dos contra-íons, localizados na dupla camada elétrica de Gouy-Chapman, estão completamente dissociados e são capazes de trocar íons rapidamente com a solução.^{11, 28, 31}

A camada de Stern é altamente aquosa e contém alta concentração de grupos cabeça iônicos e contra-íons. A fração da superfície micelar ocupada por contra-íons é chamada de β (grau de contra-íons ligados), e pode ser estimada experimentalmente, para micelas iônicas, a partir da carga micelar fracional α ($\alpha = 1 - \beta$). Para micelas iônicas o α varia entre 0,1 e 0,3 e é relativamente insensível a

mudanças na concentração do contra-íon. Assim, uma micela iônica é tratada como se fosse saturada de contra-íons. Os contra-íons remanescentes estão distribuídos na camada difusa de Gouy-Chapman, e sua distribuição são governadas por interações eletrostáticas não específicas com a micela, que pode ser considerada como um volumoso macroíon.^{28, 31}

A estrutura tridimensional dos surfactantes é relacionada com a morfologia de seus agregados através do **número do surfactante**, definido como v/al , onde v é o volume da cadeia de hidrocarbonetos, l o seu comprimento e a é a área da cabeça polar. O número calculado para cada surfactante é uma medida da curvatura local na interface agregado-solvente que ignora as interações entre as partículas. Este conceito foi originado com Tartar,³² desenvolvido por Tanford,²² refinado por Mitchell e Ninham³³ e por Gelbart.³⁴ O número do surfactante prediz micelas esféricas para $v/al < 1/3$, micelas cilíndricas para $1/3 < v/al < 1/2$, bicamadas e vesículas para $1/2 < v/al < 1$ e micelas reversas para $v/al > 1$.

Se os monômeros possuem uma grande cabeça polar e uma pequena cadeia alquílica resultando em uma forma de cone (**figura 7a**), as cadeias tendem a se auto-associar para formar um agregado esférico (micela normal) onde as cadeias formam uma camada central e os grupos polares a superfície externa. (**figura 7b**). Em concentrações baixas de surfactante a micela é normalmente esférica, com um diâmetro que

corresponde ao comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e o tamanho da cabeça polar. O sistema é dinâmico, com os monômeros envolvidos na formação de micelas deixando o agregado e sendo substituídos por outros que se movem livremente no seio da fase aquosa. No entanto, a estrutura micelar esférica é retida. Após poucos microsegundos, todas as moléculas de surfactante constituindo uma micela normal são substituídas por outras.

Se o surfactante possui a forma de uma rolha (pequena cabeça polar e cadeia ramificada, (**figura 7c**) micelas esféricas reversas são formadas,³⁵ nas quais a parte interna é formada pelas cabeças polares e as cadeias formam a parte externa até a superfície. Se duas micelas reversas se encontram elas trocam seu conteúdo aquoso e se reorganizam em duas micelas distintas. Em contraste com micelas normais, o tamanho das micelas reversas aumenta linearmente com a quantidade de água adicionada ao sistema e pode aumentar, por exemplo de 4 a 18 nm de diâmetro com 0.1 M de AOT.³⁶

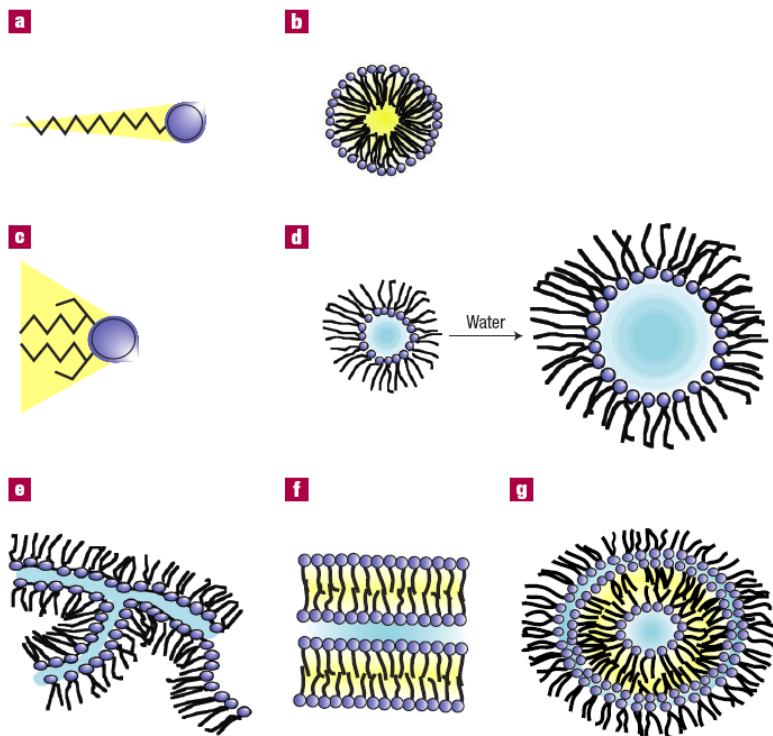


Figura 7 - formas de surfactantes e diversos agregados resultantes de auto-associação em soluções coloidais: **a)** surfactante em forma de cone que resulta em **b)**, micela normal. **c)** surfactante em forma de rolha resultando em **d)** micela reversa com controle de tamanho pelo conteúdo de água. **e)** cilindros interconectados. **f)** fase lamelar planar. **g)** fase lamelar em forma de cebola. (ref¹⁴)

Em soluções de surfactante contendo grandes quantidades de água e óleo, a forma e as dimensões dos agregados mudam drasticamente,

resultando em configurações bastante complexas como aquela representada pela **figura 7e**. Nesse caso, o espaço entre a água e o óleo é dividido pela camada de surfactante resultando em canais de água. A adição de mais água induz a uma nova fase de transição onde as moléculas de surfactante se reorganizam como filmes planares ou lamelares (**figura 7f**). Neste caso, a solução se torna birrefringente. Um sistema mais complexo como mostrado na **figura 7g** pode existir sob a forma de uma micro-emulsão estável a qual forma um super-agregado proveniente de um sistema que contenha surfactantes funcionalizados e aditivos que sejam capazes de estar fortemente ligados.¹³

1.3 POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

Superfícies e interfaces podem adquirir cargas elétricas induzidas ou geradas por fatores externos relativos às vizinhanças. As cargas superficiais geradas ocorrem à nível molecular e estão diretamente relacionadas com a natureza das espécies que compõem a superfície. As forças responsáveis pela criação de potenciais de superfície incluem transferência de elétrons e polarização pela presença de um campo elétrico. Partículas em solução podem adquirir carga em contato com um meio de alta polaridade e os mecanismos incluem ionização, adsorção ou dissolução de íons. Cargas formadas em superfícies de partículas em solução alteram a distribuição de cargas nas vizinhanças, a superfície

passa a atrair espécies de carga oposta e repelir espécies de mesma carga. Tal fato associado com processos de difusão e agitação térmica resultam em novas configurações na distribuição de carga, dando origem a modelos que dividem as regiões da superfície até a solução em camadas, como os modelos da dupla e tripla camada elétrica.^{29, 30, 37}

O modelo da dupla camada elétrica consiste na distribuição de íons em solução que circundam uma superfície carregada, gerando potenciais elétricos desde a superfície até quaisquer pontos na solução. Este modelo é essencial para compreensão de fenômenos e observações experimentais que englobam estabilidade e mobilidade de sistemas coloidais com partículas carregadas.^{29, 30}

Considerando uma superfície positiva e uniformemente carregada imersa em uma solução contendo íons positivos e negativos, o potencial na superfície é denotado por Ψ_0 e decresce conforme se afasta da superfície em direção à solução. Em qualquer ponto a uma distância x da superfície carregada, o potencial é denotado por Ψ (**figura 8**).

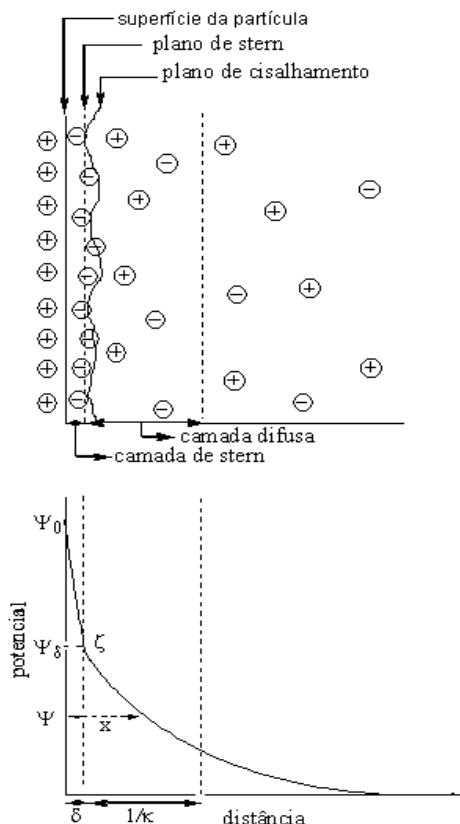


Figura 8 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica

Em qualquer ponto da solução, o potencial é dado por Ψ e a energia por $ze\Psi$, onde z é a valência do íon, e é a carga do elétron. A probabilidade de se encontrar um íon em um ponto particular dependerá do potencial local através de uma distribuição de Boltzmann, $e^{-ze\Psi/kT}$. Assim, um

eletrólito simétrico incluindo dois tipos de íons de cargas iguais e opostas $+z$ e $-z$ terão a distribuição:

$$n^- = n_0 e^{ze\Psi/kT}$$

$$n^+ = n_0 e^{-ze\Psi/kT}$$

A formulação matemática da distribuição é análoga a um gás num campo gravitacional onde o potencial é dado por mgh e a variação da concentração do gás é dada por:

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}$$

Porém, o caso de partículas elétricas é mais complicado. No caso da placa positiva imersa na solução, as partículas positivas são repelidas da superfície da placa, enquanto as negativas são atraídas. Além disso, o sistema como um todo deve ser eletricamente neutro, então longe da superfície da placa $n^- = n^+$. Perto da superfície deve haver excesso de ânions de modo que uma nova carga exista ali. A carga líquida total na solução é balanceada pela carga igual e contrária da placa imersa na solução. Uma terceira complicação em relação ao caso gravitacional é que o potencial local é afetado pela densidade de carga local e a inter-relação entre os dois deve ser considerada. A densidade de carga líquida em qualquer ponto é dada por:

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = -2n_0ze \sinh \frac{ze\Psi}{kT} \quad (1)$$

Integrando a densidade de carga por todo o espaço teremos o total de carga em excesso na solução por unidade de área, que é igual em magnitude porém de sinal oposto à superfície da placa carregada σ :

$$\sigma = \int \rho \, dx \quad (2)$$

A integração sobre condições de contorno produz uma dupla camada de carga, uma localizada na superfície do plano e outra desenvolvida na região difusa que se estende à solução.

Através da equação de Poisson pode-se relacionar a divergência do gradiente do potencial elétrico em um dado ponto com a densidade de carga no mesmo ponto:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (3)$$

Onde ∇^2 é o operador de Laplace $(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ e ϵ é a constante dielétrica do meio. Substituindo a **equação (1)** na **equação (3)** tem-se:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{8\pi n_0 ze}{\epsilon} \sinh \frac{ze\Psi}{kT} \quad (4)$$

Que é a equação de Poisson-Boltzmann. Soluções para a **equação (4)** têm sido estudadas por diversos autores²⁹. O tratamento no caso de uma superfície plana carregada e a dupla camada difusa resultante representa a camada de Gouy e Chapman. Nesse caso $\nabla^2 \Psi$ pode ser substituído por $d^2 \Psi/dx^2$ desde que Ψ é agora apenas função da distancia normal a superfície. Nesse caso, é conveniente definir y e y_0 como:

$$y = \frac{ze\Psi}{kT} \quad e \quad y_0 = \frac{ze\Psi_0}{kT}$$

Que são as distribuições de Boltzmann distando normalmente da superfície por x e x_0 respectivamente. Dessa forma, as equações (1) e (3) combinadas resultam em:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \kappa^2 \sinh y \quad (5)$$

Considerando as condições de fronteira ($y = 0$ e $\frac{dx}{dy} = 0$ para $x = \infty$). A primeira integração resulta em:

$$\frac{dy}{dx} = -2\kappa \sinh \left(\frac{y}{2}\right) \quad (6)$$

E adicionando a outra condição de fronteira ($y = y_0$ em $x = 0$), o resultado final é:

$$e^{y/2} = \frac{e^{\frac{y_0}{2} + 1} + \left(e^{\frac{y_0}{2} - 1}\right)e^{-\kappa x}}{e^{\frac{y_0}{2} + 1} - \left(e^{\frac{y_0}{2} - 1}\right)e^{-\kappa x}} \quad (7)$$

Para casos em que $y_0 \ll 1$ (ou para íons univalentes carregados à temperatura ambiente, $\Psi_0 \ll 25$ mV), a **equação (7)** se reduz a:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (8)$$

Observando novamente a **figura 6**, a quantidade $1/\kappa$ corresponde à distância na qual o potencial tem alcançado a fração $1/e$. O plano em $x = 1/\kappa$ é conseqüentemente tomado como a espessura efetiva da dupla camada difusa e, considerando como exemplo um eletrólito monovalente em solução de concentração 0,01 M, teremos $\frac{1}{\kappa} = 30 \text{ \AA}$ a 15°C .

Muitas outras aproximações e simplificações podem ser feitas na resolução da **equação (7)** e a equação de Poisson-Boltzmann (**equação 4**) pode ser resolvida para outros modelos, incluindo maiores detalhes do sistema. No entanto, quanto mais detalhes forem levados em conta, maior a complexidade do problema, sendo que um modelo que aproxima-se do real implica em grandes dificuldades de resolução teórica.

O tratamento de Gouy-Chapman para a dupla camada leva à dificuldades para pequenos valores de κx quando Ψ_0 é alto. O problema reside em assumir cargas pontuais e conseqüentemente negligenciar

diâmetros iônicos, o que pode levar a grandes erros. Uma aproximação para lidar com o problema da dupla camada é dividir a região próxima à superfície em duas ou mais partes. Este tratamento foi sugerido por Stern, que designou uma camada compacta de íons adsorvidos, que é diferente da camada difusa de Gouy.

O potencial decai com a distância, como ilustrado na **figura 6** da seguinte maneira: o potencial Ψ_0 (potencial da superfície carregada) varia linearmente através da camada de Stern até Ψ_δ (potencial de Stern) e decresce exponencialmente de Ψ_δ até zero conforme o tratamento de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica.^{29, 30} Neste modelo, Stern considerou a possibilidade de ocorrer adsorção iônica específica, ou seja, contra-íons e co-íons desidratados ligarem-se preferencialmente à superfície carregada.^{29, 38}

Stern dividiu as regiões da superfície e da solução em sítios ocupáveis, e assumiu que a fração de sítios em cada região ocupada por íons poderia ser relacionada pela expressão de Boltzmann. No modelo de Stern, S_0 denota o número de sítios ocupados na superfície, onde $\sigma_0 = zeS_0$ e a relação entre o número de sítios ocupados e livres é dada por $\sigma_s/(\sigma_0 - \sigma_s)$ e, para uma solução diluída, a relação entre sítios livres e sítios ocupados depende da fração molar N_s do soluto,²⁹ de acordo com a **equação (9)**:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{ze\Psi_\delta + \phi/kT} \quad (9)$$

Onde Ψ_δ é o potencial na fronteira entre as camadas difusa e compacta e ϕ serve para qualquer potencial químico específico de adsorção adicional. Considerando-se soluções micelares diluídas, esta equação relaciona o potencial da interface com a fração de contra-íons ligados à micela. O potencial total que determina a adsorção de contra-íons ($ze\Psi_\delta - \phi$) é resultante de dois componentes distintos: i) o componente $ze\Psi_\delta$ é de natureza puramente eletrostática, sendo dependente somente da carga do contra-íon e do potencial da superfície micela; ii) o componente ϕ representa o potencial de adsorção específica, o qual inclui todos os fatores que não são de caráter eletrostático, tais como o efeito do tamanho do íon hidratado, solvatação da esfera externa. Se Ψ_δ é o potencial no limite entre a camada compacta e difusa, e ϕ é um potencial químico adicional, a densidade de carga para a camada compacta pode ser relacionada através de σ_s/σ_0 .^{27, 29}

1.3.1 Potencial Zeta

Fenômenos eletrocinéticos possuem em comum a característica de que o movimento de uma superfície carregada na solução afeta tanto a solução quanto o próprio movimento. Essencialmente, uma superfície

carregada experimenta uma força em um campo elétrico e inversamente, um campo é induzido pelo movimento relativo da superfície. Em cada caso, o plano de deslizamento entre a dupla camada e o meio é afetado e os resultados das medidas podem ser interpretados em termos de sua densidade de carga. O potencial zeta não é estritamente um potencial na fronteira de uma fase porque ele é desenvolvido integralmente dentro da região do fluido. Ele pode ser considerado como a diferença de potencial em um meio uniforme entre um ponto à alguma distância da superfície e um ponto na superfície de cisalhamento (**figuras 8 e 9**). Quando um campo elétrico é aplicado a uma solução coloidal, cada partícula e os íons e espécies ligadas à mesma se movem como uma unidade na direção do campo. O potencial zeta está portanto localizado em algum ponto entre a superfície da partícula e o plano de cisalhamento (o que engloba a camada de Stern).²⁹

Diversos experimentos eletrocinéticos podem ser usados na determinação de potenciais de superfície²⁹. A determinação do potencial zeta e a distribuição de ânions entre as regiões micelar e aquosa pode ser monitorada através da eletroforese capilar.³⁹

A eletroforese capilar (EC) é uma técnica aplicável na determinação de uma grande variedade de amostras, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, vitaminas hidro e lipossolúveis, aminoácidos, íons inorgânicos, ácidos orgânicos, fármacos, catecolaminas, substâncias quirais, proteínas, peptídeos e muitos outros.

Uma característica que difere a EC das outras técnicas é a sua capacidade única para separar macromoléculas carregadas eletricamente de interesse tanto em indústrias de biotecnologia quanto em pesquisas biológicas.⁴⁰

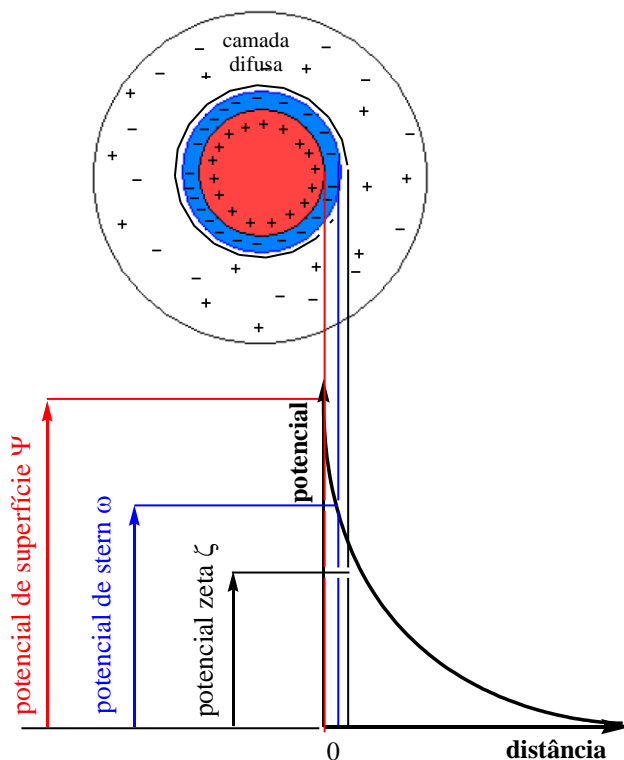


Figura 9 - Representação esquemática dos planos e camadas elétricas de uma partícula carregada e seus relativos potenciais.

A eletroforese capilar consiste no transporte em solução eletrolítica de espécies eletricamente carregadas através de um capilar, sob influência de um campo elétrico, no qual a separação entre os solutos ocorre pelas diferenças em suas mobilidades eletroforéticas. Uma grande vantagem da

EC em relação a outras técnicas de separação é que além de ser rápida e possuir alta resolução, utiliza volumes de amostra excepcionalmente pequenos, na ordem de 0,1 a 10 nL. Existem vários tipos de separações por EC, estes incluem eletroforese capilar por zona, eletroforese capilar em gel, focalização isoeletrica capilar e isotacoforese capilar.⁴⁰

A eletroforese capilar por zona é o modo mais utilizado devido à simplicidade do equipamento e à facilidade da otimização das condições experimentais. Nela, a migração das espécies ocorre pela combinação dos efeitos dos fluxos eletroosmótico e eletroforético que são gerados quando o campo é aplicado. O fluxo eletroosmótico ocorre pela ionização dos grupos silanóis superficiais da sílica presente na coluna. Cátions do tampão da solução se agregam na dupla camada elétrica resultante. Os cátions da dupla camada externa difusa são atraídos para o cátodo, ou seja, para o eletrodo negativo e como os cátions estão solvatados, eles arrastam o solvente com eles criando o fluxo eletroosmótico. Já o fluxo eletroforético se dá pela migração dos analitos.

No caso de micelas carregadas, a mobilidade eletroforética é dada por:

$$\mu = \frac{L_{eff}}{E} \left(\frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (10)$$

Onde E é o campo elétrico aplicado (V.m^{-1}). L_{eff} é o comprimento efetivo do capilar e t_{app} e t_{eo} correspondem ao tempo de migração da micela e ao fluxo eletroosmótico, respectivamente.

Quando o potencial zeta (ξ) não é muito alto, a equação de Henry (**equação 11**) relata o potencial zeta da micela (ξ_m) com sua mobilidade:

$$\xi_m = \mu\eta/\varepsilon_0\varepsilon f(\kappa R_m) \quad (11)$$

Onde η é a viscosidade do meio, $f(\kappa R_m)$ corresponde à função de Henry, κ é o parâmetro de blindagem de Debye-Huckel (m^{-1}), R_m é o raio da micela esférica e ε_0 e ε correspondem à permissividade do vácuo e à permissividade relativa do solvente.

1.4 SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS

Dentre as classes de surfactantes descritas no presente trabalho, os surfactantes dipolares iônicos ou zwitteriônicos são os menos estudados e os que possuem uma menor variedade, tanto os de origem natural quanto os sintéticos, fato este que está ligado ao pequeno número de possibilidades de combinações das porções catiônicas e aniônicas, sendo que a porção catiônica limita-se quase exclusivamente ao grupo amônio. Tudo isso implica em limitações sintéticas e um grande desafio à síntese

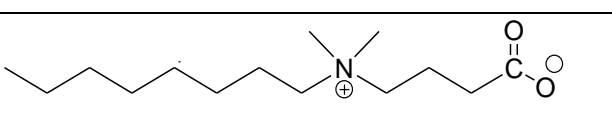
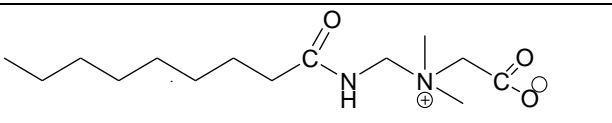
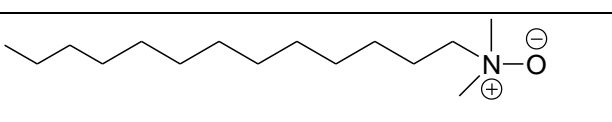
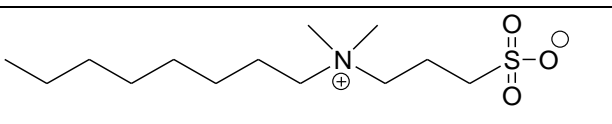
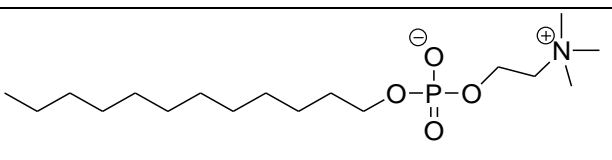
orgânica. Surfactantes dipolares iônicos são particularmente interessantes, pois apesar de eletricamente neutros, possuem grupos positivos e negativos em uma mesma molécula, separados entre si por poucos grupos metílenos, o que constitui uma distância inferior ao comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante. Os grupos carregados são fixos e possuem certa rigidez, não havendo movimentação de cargas, fazendo com que os surfactantes exibam um alto momento de dipolo (alta polaridade) e um gradiente de carga ao longo dos grupos que constituem a molécula. A eletroneutralidade das micelas dipolares iônicas é evidenciada pela ausência de potencial elétrico fora da região micelar interfacial.

Na grande maioria dos casos, o grupo com carga negativa está localizado na extremidade da molécula, sendo os grupos carboxilatos e sulfonatos os de maior ocorrência, enquanto que o grupo positivo consiste no grupo amônio e se encontra no interior da molécula. Quanto à localização dos grupos positivos e negativos, as fosfolinas constituem o contrário do exposto: o grupo amônio positivo está localizado na extremidade da molécula e o grupo fosfato na parte interna (**tabela 2**).

O grupo negativo do surfactante pode sofrer protonação em meio ácido, passando o surfactante a ter caráter catiônico, enquanto que o grupo positivo pode sofrer dissociação em meio alcalino, passando o surfactante a ter caráter aniônico. Surfactantes dipolares iônicos que exibem tal comportamento são chamados de surfactantes anfotéricos.

Geralmente os surfactantes dipolares iônicos possuem grupos negativos com baixos valores de pK_a , não exibindo comportamento anfotérico. Exemplos de surfactantes dipolares iônicos são as carboxibetaínas e sulfobetaínas, as amidobetaínas, os amino óxidos e as fosfocolinas (**tabela 2**).

Tabela 2 - Estruturas de algumas classes de surfactantes dipolares iônicos.

Carboxibetaína ou Betaína	
Amidobetaína	
Amino óxido	
Sulfobetaína	
Fosfocolina	

As propriedades físico-químicas dos surfactantes dipolares iônicos são influenciadas pela natureza dos grupos positivo e negativo e pela distância ou número de grupos metilenos que os separa (extensor).

Chevalier e colaboradores em estudos com as sulfobetaínas, demonstraram a influência do aumento do extensor sobre o número de agregação,⁴¹ a interação entre as micelas⁴² e a ligação de íons sobre as mesmas.¹⁵

Propriedades como solubilidade, CMC e número de agregação variam para surfactantes dipolares iônicos que diferem apenas no grupo aniônico. Por exemplo, as carboxibetaínas são mais solúveis e possuem maiores valores de CMC que as sulfobetaínas, pois o grupo carboxilato é mais hidrofílico que o grupo sulfonato. Além disso, os valores de pK_a dos grupos carboxilatos são maiores, podendo as carboxibetaínas existirem na forma catiônica em baixos valores de pH.

As sulfobetaínas estão entre os surfactantes mais utilizados, estando disponíveis comercialmente em alta pureza e possuindo alta solubilidade em água, possuem preço muito menor que, por exemplo, as fosfocolinas.

As sulfobetaínas são classificadas conforme o número de carbonos da cadeia hidrofílica (n) e o número de grupos metilenos que separa o grupo amônio e o grupo sulfonato (m) e quanto aos grupos R ligados ao grupo amônio (**Figura 10**).

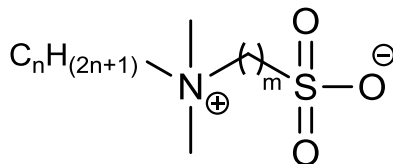


Figura 10 – Estrutura geral das sulfobetainas.

Assim, a abreviatura geral é SBRm-n, onde SB refere-se ao nome sulfobetaina, R designa os radicais do grupo amônio (quando não especificado, considera-se $\text{R} = -\text{CH}_3$). Alguns exemplos são SB3-10, SB3-12, SB3-14, SBPr3-12 etc.

1.5 LIGAÇÃO DE ÍONS EM MICELAS DIPOLARES IÔNICAS

Micelas de surfactantes catiônicos e aniônicos adquirem naturalmente uma carga superficial resultante dos grupos polares em solução, o que confere às mesmas um potencial de superfície na região micelar interfacial. Em contrapartida, micelas dipolares iônicas em solução não apresentam carga formal, embora possuam grupos positivamente e negativamente carregados em uma mesma molécula, nenhum potencial pode ser detectado fora da superfície micelar. No entanto, interfaces e superfícies neutras em contato com íons adquirem

um potencial não nulo devido ao equilíbrio de partição entre a interface e o meio. Este efeito também é verificado em micelas dipolares iônicas, nas quais a ligação de íons é expressiva. As interações eletrostáticas geralmente compreendem a maior parte da energia total de interação. As teorias de Debye-Hückel e Gouy-Chapman e Stern para distribuições iônicas descritas anteriormente são exemplos típicos de modelos desenvolvidos em eletroquímica. Essas teorias são basicamente derivadas da equação de Poisson-Boltzmann (**equação 4**) que pode ser escrita na forma:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (12)$$

Onde ϵ_0 , ϵ , z_i , n_i^0 e Ψ são respectivamente a permissividade do vácuo, a permissividade relativa do solvente, a carga do íon i , a concentração de i na solução e o potencial eletrostático. A **equação (12)** apenas pode ser resolvida para uma geometria apropriada. As soluções analíticas e numéricas da **equação (12)** têm explicado com sucesso a distribuição de íons em superfícies e fenômenos eletrocinéticos. Entretanto, a equação é incapaz de explicar o comportamento de íons com diferentes naturezas, pois o termo z_i representa apenas a carga do íon, assumindo que íons com mesma carga são idênticos.

Nas micelas dipolares iônicas, a hidrofobicidade dos grupos cabeça depende principalmente do grupo aniônico seguindo a ordem: $-SO_4^- < -SO_3^- < -CO_2^-$ e cresce com o aumento da distância entre os polos

positivos e negativos, ou seja, com o aumento do extensor, que resulta no aumento do momento dipolar efetivo.⁴²⁻⁴⁴

O comportamento de micelas dipolares iônicas é altamente influenciado pela força iônica da solução, mas as alterações ocorrem de forma diferenciada, dependendo da natureza dos cátions e ânions presentes. Parâmetros físico-químicos como a CMC e o número de agregação sofrem mudanças pela presença de eletrólitos, o que não é resultado apenas do aumento da força iônica da solução, mas sim da proximidade e da incorporação de íons na interface micelar.

Na ausência de íons, micelas dipolares iônicas podem ser tratadas aproximadamente como capacitores esféricos, cujos pólos distam conforme o número de grupos metilenos do extensor. Dessa forma, na tentativa de explicar a natureza eletrostática de micelas dipolares iônicas, o aumento da concentração e a troca de íons na interface micelar, Politi e col desenvolveram o modelo das esferas concêntricas,^{43, 45} (**figura 11**) baseando-se no espalhamento de luz e no modelo do condensador esférico. A micela dipolar iônica foi dividida em três partes distintas: i) o centro da micela de raio R_A , impenetrável para íons e moléculas de água, composto pelas cadeias hidrofóbicas ii) A região dipolar de espessura S , localizada entre R_A e R_B e a região fora da micela, onde em qualquer ponto $r \geq R_B$. O modelo é simplesmente eletrostático e está fundamentado na linearização de Debye-Huckel para a equação de Poisson-Boltzmann, considerando-se as devidas condições de fronteira.

Apesar da simplicidade, o modelo descreve bem as interações de íons com a micela, mas falha em descrever a especificidade de diferentes cátions e ânions, o que pode ser atribuído principalmente ao fato de que todos os íons são tratados como cargas pontuais. Além disso, o modelo ignora a estrutura local da água e assimetrias geométricas microscópicas. O modelo das esferas concêntricas é sem dúvida uma simplificação da natureza dinâmica das micelas, não levando em conta as constantes variações de forma e massa que ocorrem, além de mudanças conformacionais que ocorrem nas cadeias dos hidrocarbonetos.

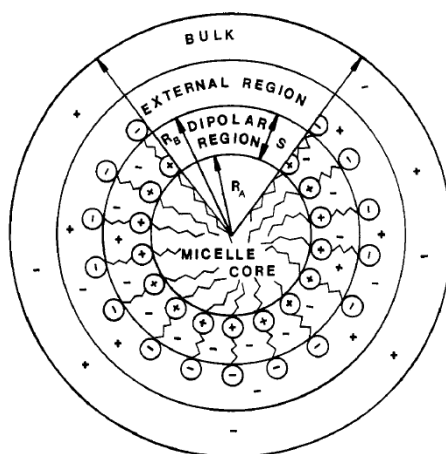


Figura 11 - Modelo das esferas concêntricas para surfactantes dipolares iônicos.⁴⁵

A ligação de íons em superfícies e micelas dipolares iônicas foi estudada mais tarde por Okada e col, através de experimentos de cromatografia, potenciometria e eletroforese capilar, utilizando micelas

de sulfobetaínas.^{44, 46, 47} Dois modelos foram propostos para explicar a interação entre íons e micelas: O modelo de partição de íons e o modelo de formação de par iônico, ambos também derivados da teoria de Poisson-Boltzman.

No modelo de partição, o termo $\Delta\mu^\circ$ referente ao potencial químico padrão ou energia livre de Gibbs foi incluído na **equação (12)** e a superfície dipolar iônica assumida como planar, de modo a simplificar a equação de Poisson-Boltzman em uma dimensão. Apenas íons monovalentes foram considerados.

No modelo do par iônico foi assumido que os ânions formam par iônico com os grupos catiônicos ($-N^+(Me)_2-$), enquanto cátions formam par iônico com os grupos ($-SO_3^-$). A camada de Stern não foi considerada, sendo que a formação dos pares iônicos ocorre nos planos carregados: A ligação dos ânions com os grupos ($-N^+(Me)_2-$) são governadas pelo potencial da superfície interna (Ψ_{in}) enquanto que aquele entre os cátions e a os grupos ($-SO_3^-$) são governados pelo potencial da superfície externa (Ψ_{out}).

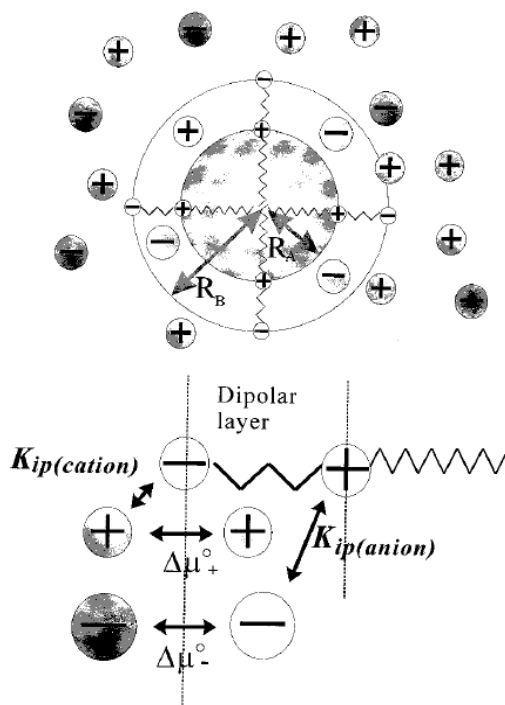


Figura 12 - Representação esquemática da micela dipolar iônica de SB3-12 mostrando o modelo de partição e o mecanismo de formação do par iônico.⁴⁶

Os estudos de Okada e colaboradores mostram que a ligação de ânions em micelas dipolares iônicas de **SB3-12** segue a ordem $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. O modelo de partição ajustou bem os dados para ânions pequenos e bem hidratados enquanto que o modelo do par iônico ajustou melhor os dados para ânions grandes e pouco hidratados. Os experimentos deixam claro que o problema da ligação de ânions em

micelas dipolares iônicas está relacionado à natureza dos íons que se ligam à superfície micelar. O fenômeno não ocorre devido apenas a fenômenos eletrostáticos já que íons da mesma carga mostram comportamentos diferentes dependendo de serem ânions pequenos (bastante hidratados) ou ânions grandes (pouco hidratados).

Franz Hofmeister foi pioneiro em ordenar sais de acordo com seu efeito na solubilidade de proteínas.⁴⁸ Ânions afetam a solubilidade de proteínas em uma extensão muito maior que cátions e são geralmente ordenados, aumentando a potência da esquerda para a direita: SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , OH^- , F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , e ClO_4^- . Íons do lado esquerdo da série aumentam a tensão superficial e diminuem a solubilidade de moléculas apolares, sendo conhecidos como cosmotrópicos. Em contraste, sais do lado direito da série geralmente aumentam a solubilidade de moléculas apolares diminuindo o efeito hidrofóbico, sendo chamados de caotrópicos. O mecanismo da série de Hofmeister ainda não é bem esclarecido, mas está relacionado com a propriedade dos ânions de romper e formar ligações de hidrogênio. Dessa forma, os íons podem ser cosmotrópicos ou caotrópicos, contribuindo respectivamente para o aumento ou a diminuição na estrutura da água. Outra teoria sugere que as forças de dispersão contribuem decisivamente para a série de Hofmeister.⁴⁹

A elucidação da origem da seletividade na partição de ânions entre a fase aquosa e micelar é uma das mais importantes tarefas da

físico-química de superfície e áreas afins. Muitos são os estudos e métodos usados na investigação da partição de íons. As pesquisas englobam: espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências,⁴⁸ cromatografia,^{44, 47, 50} potenciometria,^{46, 47} técnicas cinéticas⁵¹⁻⁵⁴ e de supressão de fluorescência,^{15, 41, 45} uso de chemical-trapping,⁵⁵ tensiometria⁵⁶ e eletroforese capilar.³⁹ Em todos os casos, a interação observada em superfícies é íon-específica sendo fraca para ânions com alta densidade de carga e fortemente hidratados (ex: F^- e OH^-) e forte para aqueles menos hidratados, com baixa densidade de carga, seguindo a série de Hofmeister e a classificação de Pearson.

Fatores específicos para cada íon, como a polarizabilidade e a hidratação são componentes chaves para a compreensão da ordem de ligação dos mesmos com superfícies carregadas. Íons pontuais são pouco polarizáveis, porém bastante hidratados, enquanto que íons volumosos conseguem dispersar bem a carga, acarretando uma grande polarizabilidade, porém sendo pouco hidratados nesse caso.

A solvatação tem relação muito elevada com a mobilidade e a nucleofilicidade de ânions. Para íons haletos, a nucleofilicidade pode ser invertida com a mudança do solvente, o que indica que a solvatação dos ânions é determinante em sua reatividade. No caso de solventes próticos, a solvatação ocorre com maior intensidade, devido a interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, que são maiores para íons menores. Íons muito solvatados possuem sua reatividade bastante reduzida, sendo que a

ordem de solvatação neste caso segue a ordem: OH^- , $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- \approx \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^-$ que é equivalente à série de Hofmeister. No caso de solventes dipolares apróticos, como o DMSO, DMF e acetonitrila, a solvatação dos ânions ocorre em uma extensão muito menor, pois nesse caso não existem interações por pontes de hidrogênio, mas somente interações dipolo-dipolo. Tal fato faz com que os ânions sejam menos solvatados e possuam uma nucleofilicidade bastante alta.⁵⁷ A energia livre de hidratação dos ânions é a peça chave para explicar a ordem de ligação de ânions em superfícies zwitteriônicas.

A ordem de ligação de ânions monovalentes em micelas de sulfobetaínas foi estudada por nosso grupo utilizando técnicas de eletroforese capilar e evidência cinética⁵⁸, revelando a capacidade das micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas em atraírem tanto cátions como ânions, adquirindo diferentes caracteres conforme o meio nos quais estão inseridas, fenômeno que ficou conhecido como do tipo “camaleão”. O estudo revelou que a ordem de ligação ânion-micela é diretamente proporcional à energia livre de transferência dos ânions da fase aquosa para a fase micelar, ou seja, cada ânion liga-se preferencialmente à interface micelar conforme seu grau de hidratação. A energia livre de transferência da água para fase micelar (ΔG_{tr}°) dos ânions é relacionada com o potencial zeta máximo da micela ($\zeta_{\text{máx}}$) após atingir a saturação, pela expressão:

$$\Delta G_{tr}^{\circ} = zF\zeta_{\text{máx}} \quad (13)$$

Onde z é a carga do íon, e seu valor é igual a 1 para os ânions estudados e F é a constante de Faraday. A **figura 13** mostra os valores de $\zeta_{\text{máx}}$ para micelas de sulfobetaina **SB3-14**, atingidos após a saturação com uma série de ânions, que ocorre em concentração de aproximadamente 0,04 M.

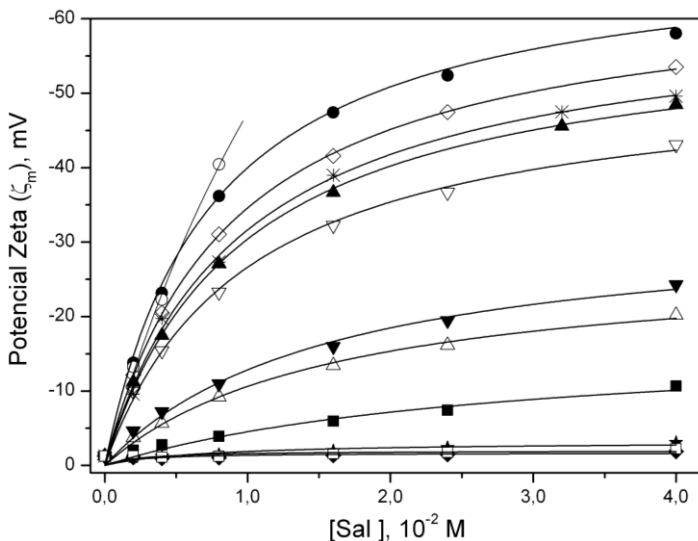


Figura 13 - Gráfico de potencial zeta (ζ_m) em função da concentração de sais: NaF (◆); NaOH (□); $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (★); NaCl (■); NaBr (Δ); NaNO_3 (▼); NaI (▽); NaBF_4 (▲); $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ (*); NaSCN (◇); NaClO_4 (●); e NaPF_6 (○), na presença de SB3-14 (0,05 M) e tetraborato de sódio ($3,0 \times 10^{-3}$ M), a 25 °C e pH=9,0.

O potencial zeta micelar ζ_m para uma determinada concentração de sal adicionado é dado pela expressão:

$$\zeta_m = \frac{\zeta_{\max} B[\text{anion}]}{1 + B[\text{anion}]} \quad (14)$$

Onde B corresponde à constante de associação de Langmuir, a qual descreve adequadamente as mudanças no potencial em função dos ânions adicionados.⁵⁹, cujos valores são mostrados na **tabela 3**. Os valores de energia livre de transferência da fase aquosa para micelas de sulfobetainas para todos os ânions estudados também encontram-se na **tabela 3**. O coeficiente de partição para todos os ânions ($P_{\text{ânion}}$) pode ser obtido a partir da correlação com ΔG_{tr}° a partir da **equação 15**

$$P_{\text{ânion}} = e^{\Delta G_{tr}^\circ / RT} \quad (15)$$

Os coeficientes de partição e as energias livres de transferências da fase aquosa para a fase micelar seguem a série de Hofmeister com ânions mais volumosos apresentando um efeito mais forte, enquanto ânions pequenos e hidrofílicos com uma alta energia de hidratação são fracamente incorporados à pseudo-fase micelar.

Tabela 3 – Efeito dos ânions sobre o potencial zeta, a constante B, a energia de transferência e a constante de partição dos ânions obtidos por eletroforese capilar.

ânion	$\zeta_{\text{máx}}$, mV	B, M ⁻¹	ΔG_{tr}° , KJ.'mol ⁻¹	P_{anion}
Hexafluorofosfato	-78,1	≈ 150	-12,7	169
Perclorato	-69,8	134	-11,4	97,6
Tiocianato	-64,9	114	-10,6	70,6
Tosilato	-61,5	106	-9,99	56,5
Tetrafluorborato	-59,4	105	-9,65	49,2
Iodeto	-52,7	102	-8,60	31,8
Nitrato	-32,9	64	-5,35	8,7
Brometo	-27,7	62	-4,50	6,2
Cloreto	-17,1	36	-2,78	1,2
Acetato	-3,2		-0,56	1,2
Hidróxido	-2,0		-0,33	1,1
Fluoreto	-1,7		-0,28	1,1

Embora os valores de energia livre de hidratação não estejam disponíveis para os ânions tosilato e PF_6^- , a **figura 14** mostra que as energias livres para transferência dos ânions da água para micelas zwitteriônicas se correlaciona razoavelmente bem com as mudanças nas energias livres de hidratação,⁶⁰ indicando que a série de Hofmeister é fortemente relatada à natureza das esferas de hidratação dos ânions. As interações dos ânions com a porção catiônica do grupo cabeça do surfactante da micela zwitteriônica de **SB3-14** são mais fortes para íons

com baixa hidratação e fracas para aqueles com uma forte esfera de hidratação.

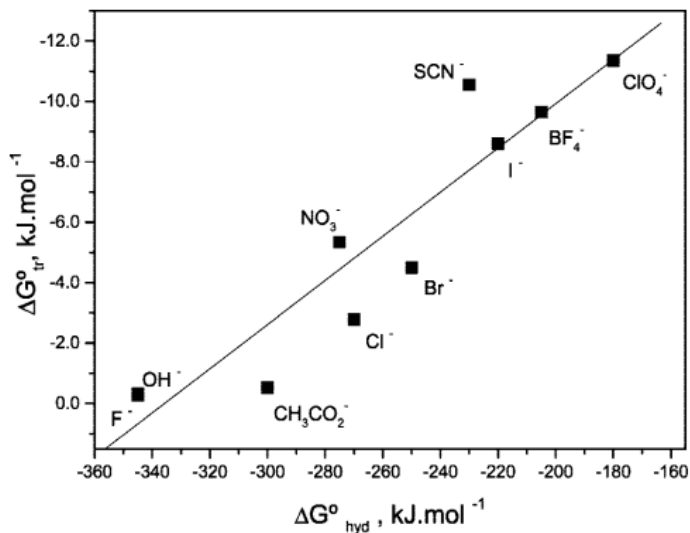


Figura 14 - Gráfico de energia livre de transferência (ΔG_{tr}°) de ânions da fase aquosa para a superfície de micela zwitteriônica de SB3-14 em função da energia livre de hidratação (ΔG_{hid}°)⁶⁰

Ainda avaliando a ligação dos ânions em micelas de **SB3-14**, a adição dos sais NaCl, NaBr, NaNO₃, NaBF₄, NaC₇H₇SO₃, NaI, NaClO₄, e NaPF₆ na presença de **SB3-14** causa uma aceleração na reação de hidrólise ácida do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**) em meio micelar e a constante de velocidade relativa observada (k_{rel}) segue igualmente a série de Hofmeister (**figura 15**).

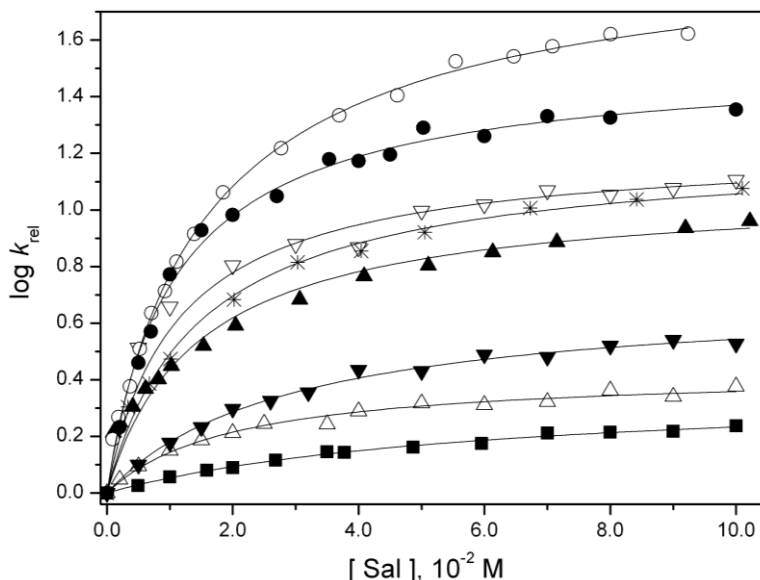


Figura 15 - Gráfico de $\log k_{rel}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, $1,10 \times 10^{-5}$ M) em função da concentração de NaCl (■); NaBr (△); NaNO_3 (▼); NaBF_4 (▲); $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$ (□); NaI (▽); NaClO_4 (●); NaPF_6 (○), na presença de SB3-14 (0,05 M), HCl ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e a $25,0^\circ\text{C}$. O valor de $k_{obs} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ corresponde a $[\text{Sal}] = 0$.

Com o **HFD** completamente ligado às micelas e negligenciando a CMC, a constante de velocidade de primeira ordem, com respeito ao substrato é dada por:

$$k_{obs} = k_{M,H} [H_M^+]/[\text{SB3-14}] \quad (16)$$

Onde a constante de segunda-ordem $k_{M,H}$ é escrita com a concentração local como uma taxa molar de $[H_M^+]$ ao invés de uma

molaridade local. À concentração de surfactante constante, com $k_{M,H}$ não afetado pelo efeito específico do sal, e k_{rel} sendo a taxa das constantes de velocidades observadas na presença e ausência de sais, k_{rel} diretamente reflete as mudanças na concentração hidrogeniônica na pseudo-fase micelar (**equação 17**).

$$k_{rel} = [H_M^+]_{sal}/[H_M^+]_0 \quad (17)$$

Seguindo a equação de Eyring, o efeito observado é diretamente relacionado às mudanças nas energias livres de ativação e:

$$RT \ln k_{rel} = \Delta\Delta G^\ddagger \quad (18)$$

Pelo fato da nossa hipótese de trabalho levar em conta que a incorporação do íon hidrônio na pseudo-fase micelar segue o aumento no potencial de superfície e é relacionado ao potencial zeta, a mudança na energia livre de ativação ($\Delta\Delta G^\ddagger$) deve ser diretamente proporcional à energia livre de transferência dos ânions para fase micelar (ΔG_{tr}°). A **figura 16** mostra a relação linear entre as energias livres de ativação e de transferência dos ânions, com um coeficiente de relação de 0,99, sendo tal relação uma forte evidência que o efeito cinético observado não é consequência de mudanças morfológicas induzidas nas micelas.

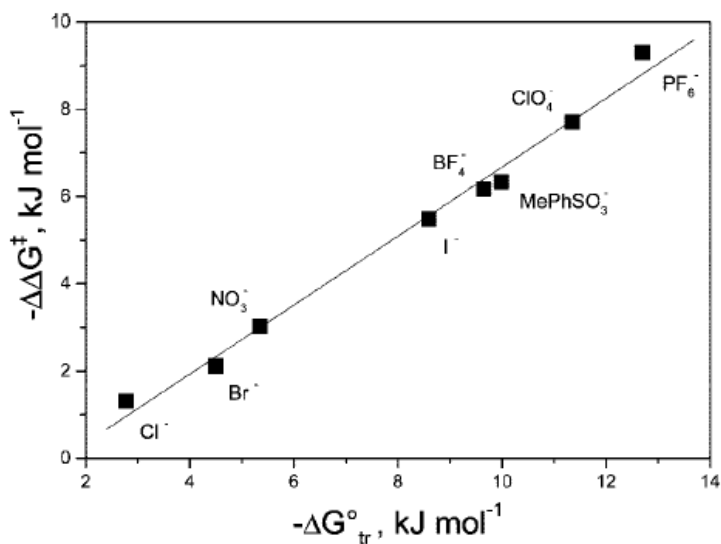


Figura 16 – Mudanças nas energias livres de ativação para a hidrólise do **HFD** versus a energia livre de transferência dos ânions da fase aquosa para a micela zwitteriônica.

1.6 CATÁLISE MICELAR

O uso de sistemas micelares para mimetizar reações catalisadas por enzimas e interações hidrofóbicas em sistemas bioquímicos tem estimulado pesquisas recentes em reações orgânicas catalisadas em meio micelar. Sistemas micelares são infinitamente mais simples do que sistemas biológicos, porém fornecem um meio simples para estudo e compreensão de reações orgânicas, no qual as interações entre substratos

e o meio micelar podem ser rapidamente estabelecidas. Por exemplo, sistemas micelares mostram propriedades de associação satisfatoriamente próximas com aquelas da dupla camada lipídica das membranas biológicas, oferecendo um bom modelo base para investigação.⁹

A aceleração ou inibição de reações orgânicas em soluções micelares depende diretamente da distribuição do substrato entre a fase aquosa e a fase micelar. Essa distribuição depende das Interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre substrato e surfactante. Quanto a interações hidrofóbicas, micelas e agregados são capazes de concentrar e solubilizar espécies de baixa polaridade direcionando-as para a fase micelar, promovendo um novo meio para a catálise.^{4, 9} Em termos eletrostáticos, reações de ânions nucleofílicos com substratos sem carga são aceleradas por micelas catiônicas, enquanto são inibidas por micelas aniônicas. Já as micelas não iônicas possuem pouco ou nenhum efeito sobre as mesmas reações. Da mesma maneira, o equilíbrio de protonação de bases por H_3O^+ é incrementado por micelas aniônicas, diminuído por micelas catiônicas enquanto praticamente não é alterado por micelas não iônicas.^{9, 28, 54, 61}

Na tentativa de explicar reações bimoleculares entre nucleófilos e substratos na presença de surfactantes, quantificando cineticamente e diferenciando reações em meio aquoso e micelar, alguns modelos foram desenvolvidos e aprimorados, sendo que o modelo de pseudofase e o

modelo de pseudofase e troca iônica (PIE), tem sido muito utilizados para simular essas reações.⁶²

Considerando-se inicialmente a reação em fase aquosa entre nucleófilos representados por N e o substrato representado por S em equilíbrio com a fase micelar, as reações ocorrem tanto na pseudo-fase micelar como na pseudo-fase aquosa (**figura 17**).

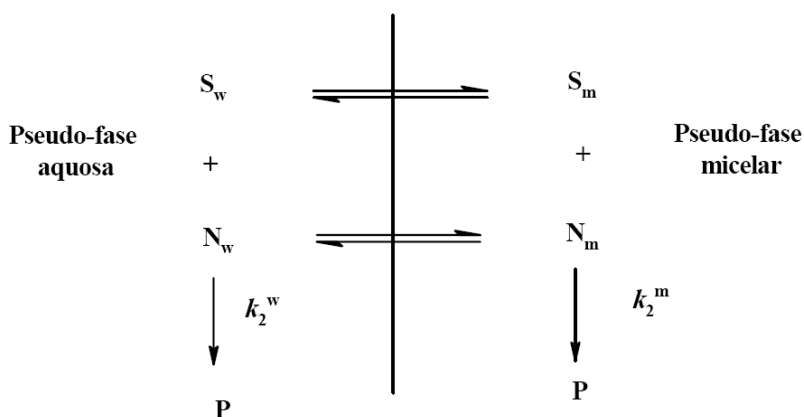


Figura 17 - Representação do modelo da pseudo-fase.⁶¹

No modelo, os subscritos w e m representam a fase aquosa e micelar, respectivamente. Os termos k_2^w e k_2^m representam as constantes de segunda ordem na fase aquosa e micelar, respectivamente, sendo que a

velocidade resultante seria então a soma das velocidades em meio aquoso e micelar.

A ligação do substrato S na micela é governada por interações eletrostáticas e hidrofóbicas e pode ser descrita pela constante de associação:

$$K_S = \frac{[Sm]}{[Sw][Dn]} \quad (19)$$

Onde $[D_n]$ é a concentração de surfactante micelizado, ou seja, a concentração total de surfactante subtraída da concentração micelar crítica (CMC).

No modelo PIE, as interações eletrostáticas governam a ligação de contra-íons com a micela e as possíveis trocas entre os íons da solução com a interface micelar. Nesse caso, os íons são nucleófilos em equilíbrio entre as pseudo-fases aquosa e micelar. Além disso, o modelo comporta diferentes condições, como a presença ou ausência de tampões, força iônica e concentrações de surfactante.^{61, 62}

Combinando a expressão de velocidade para k_{obs} baseada na **Figura 17** com a **equação 19**, temos:

$$k_{obs} = \frac{k_2^w [Nw] + k_2^m K_s Nm [Dn]}{1 + K_s [Dn]} \quad (20)$$

onde Nm é a concentração molar local do reagente iônico na pseudo-fase micelar:

$$Nm = \frac{[Nm]}{[Dn]V_m} \quad (21)$$

Sendo V_m na equação acima o volume em litros/mol da região reativa e $[Dn]V_m$ é a fração do volume micelar na qual a reação ocorre. Nesta equação tem-se que a proporção relativa da reação total ocorrendo nas pseudofases aquosa e micelar depende de $[Dn]$ e K_s . A equação 20 mostra uma propriedade fundamental de todos os modelos de pseudofases: a velocidade de reação na pseudofase micelar depende da concentração local de N nesta pseudofase e não da sua concentração estequiométrica.

No modelo de pseudofase e troca iônica (PIE), existe competição entre íons reativos (N) e íons inertes (X) pela micela que é dada pela constante de troca iônica K_N^X , que representa a afinidade dos íons pela superfície^{61, 62}:

$$K_N^X = \frac{[Nw][Xm]}{[Nm][Xw]} \quad (22)$$

No modelo PIE, a concentração de íons totais na superfície micelar (reativos e inertes) é considerada constante após o equilíbrio e é dada por:

$$\beta = \frac{[Nm] + [Xm]}{[Dn]} \quad (23)$$

O conceito do parâmetro β não pode ser aplicado na presença de co-surfactantes, pois os mesmos afetam a ligação de íons. Além disso, íons muito hidrofílicos como OH^- e F^- aumentam significativamente o parâmetro β para micelas catiônicas e os íons que são atraídos coulombicamente se encontram dispersos na dupla camada difusa. Os valores de β geralmente residem na faixa de 0,6 a 0,9 e provêm da carga micelar fracional α ($\alpha = 1 - \beta$), sendo insensíveis à concentração de surfactante e de sal, indicando a existência de interação específica.^{61, 62}

1.7 ESTRUTURAS ANFIFÍLICAS E AS MEMBRANAS BIOLÓGICAS

Micelas provenientes de muitos tipos de surfactantes e em concentrações elevadas formam estruturas semelhantes a folhas paralelas estendidas, chamadas de micelas lamelares, como a fase lamelar plana mostrada na **figura 7**. As moléculas individuais alinham-se perpendicularmente às lamelas, com os grupos hidrofílicos orientados para fora, em direção à fase aquosa, enquanto as cadeias hidrofóbicas ficam no interior do meio apolar. Tais estruturas lamelares mostram uma associação muito próxima com as membranas biológicas e geralmente oferecem um modelo bastante útil de investigação de estruturas biológicas.

Embora micelas lamelares sejam modelos convenientes de membranas celulares, as membranas reais são estruturas altamente sofisticadas. O elemento estrutural básico de uma membrana é um fosfolípido, como a fosfatidilcolina (**figura 14**), que contém longas cadeias hidrofóbicas, com o número de carbonos variando na faixa de 14 até 24 e uma variedade de grupos polares. As moléculas lipídicas formam camadas ao invés de micelas porque as cadeias de hidrocarbonetos são muito volumosas para permitir o empacotamento em agregados esféricos².

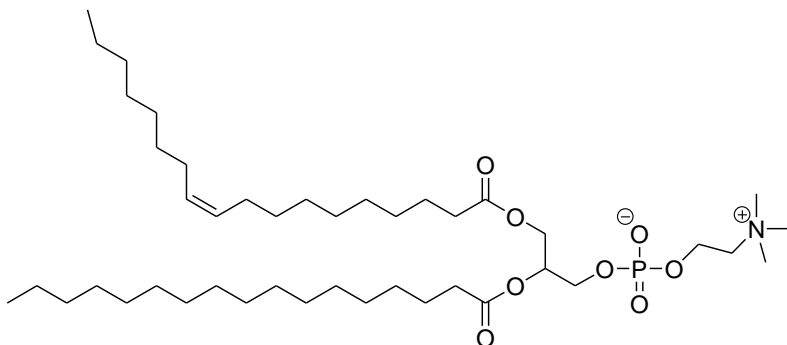


Figura 18 – Estrutura de um derivado de fosfatidilcolina

A dupla camada é uma estrutura altamente móvel, como mostram estudos de EPR de fosfolipídeos com sondas de spin.^{63, 64} As cadeias de hidrocarbonetos não apenas giram e mudam continuamente na região entre os grupos polares, mas moléculas de fosfolipídeos e colesterol migram sobre a superfície. A membrana se comporta então como um fluído altamente viscoso ao invés de uma estrutura permanente, com uma viscosidade cerca de 100 vezes maior que a da água. Semelhante ao comportamento de difusão, a distância média com que uma molécula de fosfolipídeo sofre difusão é proporcional à raiz quadrada do tempo. Mais precisamente, para uma molécula confinada em um plano bidimensional, a distância média percorrida em um tempo t é igual à $(4Dt)^{1/2}$. Tipicamente, uma molécula de fosfolipídeo migra uma distância de 1 μm (o diâmetro de uma célula) em cerca de um minuto.⁶³

Todas as bicamadas sofrem transição de um estado de alta mobilidade para um mais baixo a uma temperatura que depende da estrutura do lipídeo. Existe energia suficiente disponível a temperaturas normais para ocorrer rotação de ligações e para as cadeias flexíveis se contorcem. Porém, a membrana é ainda organizada, de maneira que a estrutura da bicamada não é desfeita e o sistema é melhor descrito como um cristal líquido (**figura 19a**). Em temperaturas mais baixas as amplitudes desses movimentos de torção decrescem até que uma temperatura específica seja alcançada, na qual o movimento é praticamente congelado. Nesse caso, a membrana se comporta como um gel (**figura 19b**). Membranas biológicas existem como cristais líquidos a temperaturas fisiológicas.

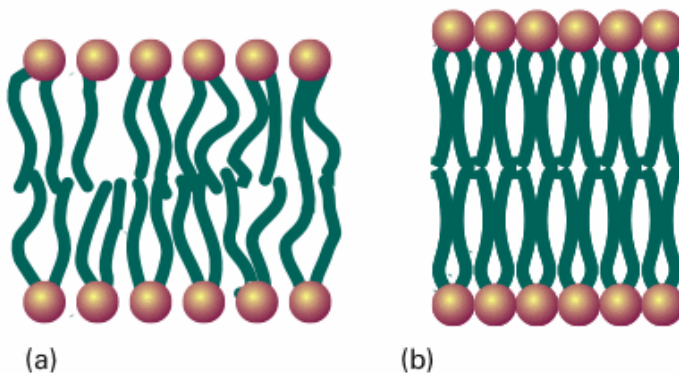
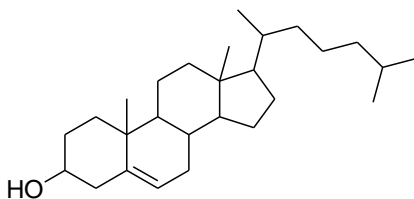


Figura 19 – Variação com a temperatura na flexibilidade das cadeias de hidrocarbonetos na bicamada lipídica. (a) Em temperatura fisiológica, a bicamada está presente como um cristal líquido, na qual alguma ordem existe. (b) Em temperaturas menores que a temperatura de transição de fase, as cadeias são altamente “congeladas” e a bicamada existe na forma de um gel.

Transições de fases em membranas são geralmente observadas usando análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde pode ser detectada uma espécie de “fusão” do estado de gel para o estado de cristal líquido. Os dados mostram relações entre a estrutura do lipídeo e as temperaturas de fusão. Por exemplo, os pontos de fusão aumentam com o tamanho da cadeia hidrofóbica do lipídeo. Tal correlação é esperada, uma vez que cadeias longas interagem mais fortemente por interações hidrofóbicas do que cadeias mais curtas. A decorrência é que a estabilização da fase gel em membranas de lipídeos com cadeias longas resulta em temperaturas de fusão relativamente altas. Por outro lado, qualquer elemento estrutural que previna o alinhamento das cadeias hidrofóbicas da fase gel provoca baixas temperaturas de fusão. Certamente, lipídeos contendo insaturações na cadeia formam membranas com menores temperaturas de fusão do que aquelas formadas por lipídeos com cadeias totalmente saturadas.²

As membranas biológicas contêm compostos, como os esteróis, que desempenham um papel fundamental na estabilidade e nas mudanças estruturais da bicamada. Um exemplo típico de esterol é o colesterol, que é altamente hidrofóbico, mas possui um grupo hidrofílico ($-OH$). Os esteróis estão presentes em diferentes proporções e em diferentes tipos de células, prevenindo as cadeias hidrofóbicas de lipídeos de sofrerem “congelamento” adquirindo a conformação de gel. Os esteróis também quebram o empacotamento das cadeias, alterando o ponto de fusão das membranas dentro de uma larga faixa de temperaturas.^{2, 63, 65}



Colesterol

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

1. Investigar o efeito da ligação de íons em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas através de diversos estudos e utilizando diferentes técnicas.
2. Sintetizar e estudar as propriedades físico-químicas de uma nova classe de surfactante dipolar iônico contendo um anel imidazol. Investigar o efeito da ligação de ânions em micelas destes surfactantes.
3. Realizar estudo comparativo entre as sulfobetaínas e os novos surfactantes sintetizados

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Sintetizar e caracterizar os compostos 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**) e o 4-carboxi-1-*n*-dodecilpiridinium (**DPC**), o primeiro para ser utilizado nos estudos cinéticos de catálise micelar, e o segundo como supressor da fluorescência nos experimentos de determinação dos números de agregação.
- ii. Sintetizar e caracterizar quatro novos surfactantes dipolares iônicos derivados das sulfobetaínas e contendo o anel imidazol do tipo 3-(1-alkil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato.
- iii. Determinar para os surfactantes sintetizados os parâmetros físico-químicos: concentração micelar crítica (CMC) e número de agregação (N_{agg}) e realizar estudos de solubilidade em função da temperatura.
- iv. Determinar através de estudo cinético de hidrólise do **HFD**, a afinidade de uma série de ânions pela superfície de micelas de **ImS3-14** e a afinidade da sulfobetaínas pelo ânion ClO_4^- e por uma série de cátions.
- v. Avaliar o efeito de uma série de cátions sobre o potencial zeta na superfície de micelas de **SB3-14**.
- vi. Avaliar a acidez na região micelar interfacial, determinando o pH aparente na superfície de micelas de **SB3-14** e de **ImS3-14** na presença de uma série de ânions através do estudo

espectroscópico do equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico.

- vii. Obter através de estudos de eletroforese capilar, medidas de potencial zeta da superfície das micelas de **SB3-14** e **ImS3-14**, variando-se a concentração dos ânions cloreto e perclorato.
- viii. Realizar estudos teóricos computacionais das estruturas dos surfactantes **SB3-14** e **ImS3-14** fazendo comparações acerca da geometria e distribuição de carga dos mesmos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS E PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

Os espectros de UV/Vis e as medidas cinéticas foram obtidas em espectrofotômetros HP8453 com arranjo de diodo e Cary50 do tipo varredura. O primeiro equipamento possui lâmpadas de deutério e tungstênio e é utilizado para acompanhar cinéticas rápidas e o segundo, possui lâmpada de arco de xenônio que permite acompanhar cinéticas mais lentas, pois a incandescência da lâmpada permanece constante em função do tempo. Ambos os equipamentos foram acoplados a banhos termostáticos Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a

microcomputadores, contendo os respectivos sistemas de aquisição e tratamento de dados, HP ChemStation versão A.02.05 e Cary WinUV 3.00. Para a obtenção dos espectros de UV/Vis, foram utilizadas celas de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico e capacidade para 3,0 mL de solução. As medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo Mercury Plus 400 MHz, operando com detector de ^1H (400 MHz) e tratadas com o software MestRe-C 2.3C (Departamento de Química Orgânica - UFSC, 2000). Foram utilizados tetrametilsilano (TMS, Cambridge Isotope Laboratories, 99,9 %) e tetradeutero-3-(trimetilsilil)propionato de sódio (TMSP, Cambridge Isotope Laboratories, 98 %) como referência interna para as análises de ^1H RMN em solvente orgânico e aquoso, respectivamente.

Os cromatogramas e fragmentogramas foram obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM). Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu, modelo CG-17A, equipado com uma coluna DB-5 (Agilent) de 30 metros de comprimento, interfaciado a uma estação de trabalho com sistema de aquisição e tratamento de dados GCMSsolution versão 1.20 (LabSolution, 2004). O sistema é equipado com um detector de massa quadrupolo (Shimadzu), modelo 58 QP5050A, cuja fonte de íons de 70 eV, opera em modo de impacto de eletros (EI). O cromatógrafo gasoso foi programado com um fluxo constante de gás de arraste (He) em 1,0 mL/min., sendo que 2,5 % deste fluxo é direcionado para a coluna e o restante purgado do sistema (razão de split de 40/1). As temperaturas do injetor e da interface foram mantidas em 280 e 300 °C,

respectivamente. A temperatura do forno iniciou em 80 °C por 5 min., e em seguida, foi elevada numa taxa constante de 10°C/min. até atingir 300 °C, a qual foi mantida por mais 5 min. Já o espectrômetro de massas (EM), foi programado para scanear fragmentos com carga positiva e massa entre 20 e 600 m/z.

As medidas de mobilidade eletroforética foram obtidas através de um sistema de eletroforese capilar, Agilent Technologies HP3DCE, operando com detector de arranjo de diodo e temperatura de 25 °C. O potencial elétrico aplicado foi de 30 kV e as medidas realizadas numa coluna capilar de sílica fundida (Polymicro Technologies) de 50 µm de diâmetro interno e 60,0 cm de comprimento, cujo ponto de detecção está a 51,5 cm do início da coluna. O aparelho é interfaciado a uma estação de trabalho com sistema de aquisição e tratamento de dados HP Chemstation.

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrôfluorímetro Varian, modelo Cary Eclipse, operando com lâmpada de xenônio e detector de 80 pontos por segundo. Também está conectado a um sistema de aquisição e tratamento de dados Cary Eclipse versão 1.1(132) (Varian, 2002). Para a obtenção dos espectros, foram utilizadas celas de caminho ótico de 1,0 cm e 3,0 mL de capacidade.

As medidas potenciométricas e de pH foram obtidas em um potenciômetro digital Metrohm, modelo 713, calibrado à temperatura ambiente com soluções padrões pHs 4,00, 7,00 e 10,00 (Carlo Erba).

Regressões lineares e não-lineares foram realizadas com o programa ORIGIN versão 7.5 (OriginLab, 2003) utilizando o método de mínimo-quadrados e o algoritmo de Levenberg-Marquardt para encontrar o mínimo da soma dos quadrados.

As medidas de tensão superficial das soluções foram realizadas utilizando um tensiômetro interfacial KRÜSS modelo K8 através do método do anel.

As titulações calorimétricas foram realizadas em um microcalorimetro de titulação isotérmica VP-ITC MicroCal Inc. (Northampton, Massachusetts, USA), sendo este composto por um par de células idênticas de liga Hastelloy®, com capacidade para 1,436 mL de solução, sendo uma para a amostra e outra para a referência, além de um injetor com seringa de agitação. O tratamento de dados foi realizado através do emprego do programa MICROCAL ORIGIN 5.0®, para ITC.

Os cálculos computacionais de otimização de geometrias, frequências harmônicas e cargas atômicas naturais das estruturas dos surfactantes foram realizados em nível *Ab initio* utilizando o programa Gaussian 03⁶⁶ e o efeito da solvatação foi incluído utilizando o modelo de contínuo polarizável (PCM).⁶⁷ Todos os cálculos foram processados em um computador Intel Core™2 Quad com 8 Gb de memória RAM DDR3.

3.2 REAGENTES

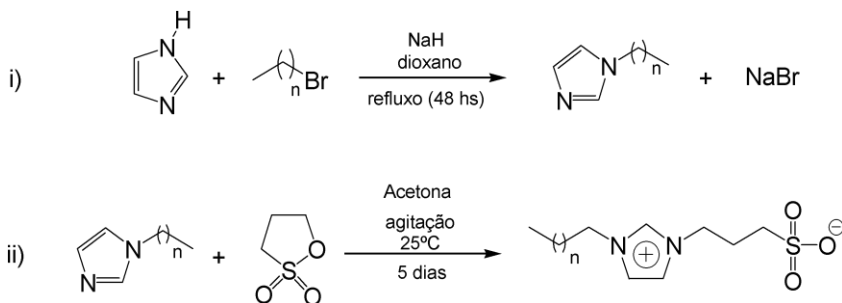
Os surfactantes **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** e **ImS3-16**, os substratos: 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3- dioxolano (**HFD**) e o sal tolueno sulfonato de sódio ($\text{NaC}_7\text{H}_7\text{SO}_3$), utilizados nos experimentos cinéticos e espectrofotométricos, assim como o 4-carboxi-1-*n*-dodecilpiridinium (**DPC**) utilizado nos experimentos de supressão da fluorescência, foram preparados conforme descrito a seguir na **seção 3.3**. O pireno utilizado como sonda fluorimétrica foi adquirido da Sigma-Aldrich e purificado por sublimação. O ácido 1-hidroxi-2-naftóico (**HNA**) foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem tratamento prévio. As sulfobetaínas **SB3-10**, **SB3-12**, **SB3-14** **SB3-16** procedentes da Sigma-Aldrich foram utilizadas sem tratamento prévio. A base NaOH (Vetec, 98%) e os sais de NaF (Merck, 99%); $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (Riedel-deHaën, 98%); NaCl (Vetec, 99,5%); NaBr (Vetec, 99%); NaNO_3 (Vetec, 99%); NaI (Vetec, 99%); NaBF_4 (Acros, 98%); NaSCN (Vetec, 98%); NaClO_4 (Riedel-deHaën, 99,5%); NaPF_6 (Aldrich, 98%); KCl (Vetec, 99%); KCl (Aldrich 99,5%); LiCl (Riedel-deHaën 99%); MgCl_2 (Vetec 99%); AlCl_3 (Merck 98%); BeCl_2 (Aldrich 99%); CaCl_2 (Vetec 99%); LaCl_3 (Aldrich 97%) e ErCl_3 (Aldrich 97%) foram desidratados sob baixa pressão em forno de aquecimento e armazenados em dessecador à vácuo, contendo sílica gel previamente ativada. A determinação das concentrações das soluções preparadas com NaOH, HCl (F. Maia, 37%), foram obtidas por titulações, seguindo metodologia descrita na literatura.^{68, 69} Os demais reagentes,

solventes e sais eram de qualidade P.A., foram adquiridos comercialmente e purificados quando necessário.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS E DEMAIS COMPOSTOS

3.3.1 Síntese dos surfactantes dipolares iônicos 3-(1-alquil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato.

Foram sintetizados quatro surfactantes dipolares iônicos do tipo 3-(1-Alquil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato, variando-se o tamanho da cadeia alquílica em 10, 12, 14 e 16 carbonos: **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** e **ImS3-16** respectivamente. A síntese foi realizada em duas etapas: i) Aquilação do imidazol seguida de: ii) reação do alquil imidazol com 1,3-propanosultona, conforme **esquema 1**:



Esquema 1 – i) alquilação do imidazol, seguida de ii) reação do alquil imidazol com a 1,3-propanosultona

i) Alquilação do imidazol: Uma solução de imidazol (0.24 mol) em 1,4-dioxano seco (100 ml) foi adicionada à 150 mL de uma suspensão de hidreto de sódio (0.24 mol). Depois de deixar a mistura em agitação por 1 hora à 90 °C, uma solução de 1-bromotetradecano (0.12 mol) em 1,4-dioxano (100 mL) foi adicionada gota a gota à solução reacional e a mistura foi deixada sob agitação por 48 horas a 90 °C. Em seguida, o solvente foi removido em um rota evaporador resultando em um resíduo amarelo que foi dissolvido em 500 mL de água. O soluto foi então extraído com CH_2Cl_2 (4 x 70 mL), lavado com solução saturada de NaCl e a fase organica foi seca com Na_2SO_4 anidro. Depois de remover o CH_2Cl_2 , o óleo bruto amarelado resultante foi purificado por cromatografia em coluna (silica gel) usando acetato de etila puro como eluente, resultando em um óleo ligeiramente amarelado de baixa viscosidade. Os espectros de ^1H RMN e de massas dos alquil imidazóis encontram-se nos apêndices D a J.

Rendimentos:

- ✓ 1-decilimidazol: 58,9%
- ✓ 1-dodecilimidazol: 61,1%
- ✓ 1-tetradecilimidazol: 55,7%
- ✓ 1-hexadecilimidazol: 47,3%

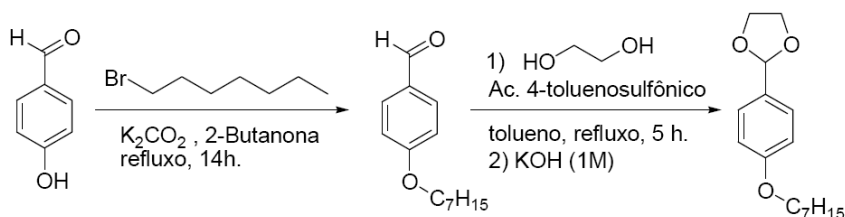
ii) Reação dos Alquil-imidazóis com a 1,3-propanosultona: 0,04 mol de alquil-imidazol foram dissolvidos em 80 mL de acetona destilada enquanto em outro becker pesou-se 0,08 mol de 1,3-propanosultona e dissolveu-se em outros 80 mL de acetona. Sob banho de gelo, adicionou-se lentamente (gota a gota) usando funil de adição, a solução de 1,3-propanosultona sobre a solução contendo o alquil imidazol sob agitação magnética. Deixou-se a mistura resfriada chegar lentamente à temperatura ambiente e esta permaneceu sob agitação por 5 dias. Em seguida filtrou-se o precipitado branco, o qual foi lavado 5 vezes com acetona. O produto obtido foi pesado e seco sob vácuo à 55 °C por 12 horas, sendo em seguida armazenado em dessecador. Todos os surfactantes resultantes foram caracterizados por espectroscopia de ^1H RMN e análise elementar, os quais se encontram nos apêndices K a V.

Rendimentos:

- ✓ **ImS3-10:** 55,9%
- ✓ **ImS3-12:** 81,3 %
- ✓ **ImS3-14:** 88,1%
- ✓ **ImS3-16:** 98,0%

3.3.2 Síntese do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD)

O **HFD** foi sintetizado pelo aluno de doutorado Jacks Patrick Priebe em duas etapas. Na primeira, o éter foi sintetizado segundo o método de Salmoria e colaboradores,⁷⁰ com algumas modificações e na segunda etapa, segundo o método de Fife e Jao⁷¹ (**esquema 2**).



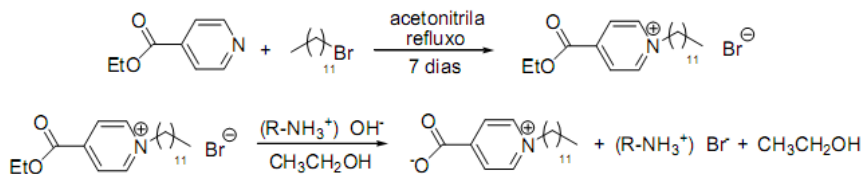
Esquema 2 – rota sintética para a síntese do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**)

Inicialmente, 7,6 mL (48,15 mmol) de 1-bromoheptano (Merck, 98%), 5,0 g (40,12 mmol) de 4-hidroxibenzaldeído (Atômica, 98%), 11,2 g (80,24 mmol) de carbonato de potássio (Vetec, 99%), e 30,0 mL de 2-butanona (Vetec, 99%) foram adicionados num balão de fundo redondo de 250 mL e deixados reagir sob refluxo por 14 horas. Então, a mistura foi filtrada a quente para retirar o carbonato de potássio, e o solvente do sobrenadante foi removido utilizando um evaporador rotatório. Na seqüência, 8,74 mL do óleo obtido nesta etapa, 3 mL (53,65 mmol) de

etilenoglicol (Vetec, 99,5%), 60 mL de tolueno (Aldrich, 99,99%) e uma ponta de espátula de ácido 4-toluenosulfônico (Vetec, 90%), foram adicionados em um balão de fundo redondo de 250 mL e deixados reagir sob refluxo por 5 horas. A água produzida durante esta reação foi removida por um coletor de Dean-Stark. Ao final, a mistura foi lavada com 70 mL de uma solução 1,0 M de hidróxido de potássio (Vetec, 85%) em um funil de separação de 250 mL. Durante este procedimento houve a formação de emulsão, rapidamente quebrada com a adição de 10 mL de hexano (Vetec, 95%). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio anidro (Vetec, 99%), filtrada e o solvente removido em evaporador rotatório. O óleo resultante foi destilado sob pressão reduzida e o produto, na forma de um óleo amarelo pardo, foi coletado a 180 °C (rendimento: 52,61%): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, referência TMS - **Apêndice A**) δ , (ppm): 0,89 (t, 3H, $J=6,8$ Hz), 1,30 (s-largo, 8H), 3,95 (t, 2H, $J=6,70$ Hz), 4,06 (m, 4H), 5,74 (s, 1H), 6,89 (d, 2H, $J=8,90$ Hz), 7,38 (d, 2H, $J=8,90$ Hz). CG/EM (Programado com rampa de aquecimento de 100 °C por 5 min., 10 °C/min. até 290 °C e mantido por 5 min., detector no modo scan entre 29 m/z e 350 m/z). Cromatograma obtido com sinal único em $t_R=19,9$ min., e fragmentograma obtido (**Apêndice B**) com m/z 263,15 (M-1) 100%, m/z 264,15 (M) 39,11%, m/z 265,15 (M+1) 5,77%, m/z 266,15 (M+2) 0,65%.

3.3.3 Síntese do 4-carboxi-1-n-dodecilpiridínio (DPC)

O 4-Carboxi-1-n-dodecilpiridínio foi sintetizado pelo nosso grupo⁵⁸ com adaptações ao método descrito por Amrhar e colaboradores⁷² (esquema 3).

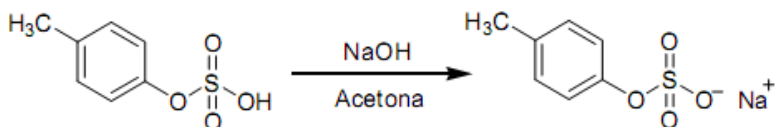


Esquema 3 – rota sintética para a síntese do 4-Carboxi-1-n-dodecilpiridínio (DPC)

Inicialmente, 12,0 mL (77,10 mmol) de isonicotinato de etila (Aldrich, 98%), 25,0 mL (98,17 mmol) de brometo de n-dodecila (Aldrich, 97%), e 250 mL de acetonitrila (Vetec, 99,8%) foram adicionados num balão de fundo redondo de 500 mL e deixados reagir sob refluxo e atmosfera de argônio por 7 dias. O solvente foi removido em evaporador rotatório, obtendo-se um sólido amarelo resinoso. Na seqüência, 18,47 g do produto foram solubilizados em 250 mL de etanol e adicionados, sob agitação magnética, a 68,0 g de resina de troca iônica previamente ativada com NaOH (6,0 M, Vetec, 85%). Em seguida, filtrou-se a solução em funil sinterizado, onde a resina de troca iônica ficou retida e a solução etanólica resultante foi concentrada no

evaporador rotatório. O produto obtido foi recristalizado em água quente, lavado com acetona (CRQ, 99,5%) e éter etílico (Vetec, 99,5%), resultando em 10,80 g de um sólido branco (rendimento: 48,07%): pf = 191,8-192,2 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , referência TMS- **Apêndice C**) δ , (ppm): 0,88 (t, 3H), 1,25 (m, 16H), 2,04 (m, 2H), 4,64 (t, 2H), 8,42 (d, 2H), 8,81 (d, 2H).

3.3.4 Síntese do 4-toluenosulfonato de sódio

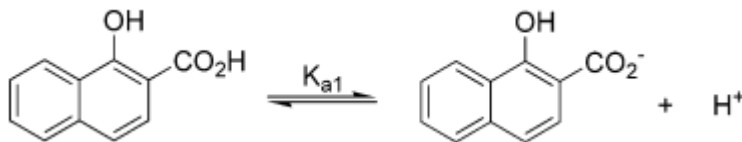


Inicialmente, uma solução aquosa contendo 1,35 g de hidróxido de sódio (28,70 mmol) (Vetec, 85%) foi adicionada, gota a gota à uma solução de ácido 4-toluenosulfônico (Vetec, 90%) em excesso: 8,0 g (38,26 mmol). A mistura foi refrigerada em banho de gelo e deixada sob agitação magnética por uma hora. Após a neutralização parcial do ácido p-toluenosulfônico, o solvente foi removido à pressão reduzida em evaporador rotatório. O sólido resultante foi lavado oito vezes com acetona (CRQ, 99,5%) e filtrado para retirar o excesso de ácido p-toluenosulfônico. Em seguida, o produto foi seco em forno de aquecimento sob vácuo, obtendo-se 5,26 g (rendimento: 87,2%) de um sólido branco cristalino.

3.4 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

3.4.1 Titulação espectrofotométrica do ácido 1-hidróxi-2-naftóico (HNA)

O equilíbrio de protonação do HNA (**esquema 4**) foi seguido por espectroscopia UV/Vis em 358 nm, onde a protonação da base NA^- foi obtida pela adição de alíquotas dos sais NaBr, NaCl, NaNO_3 , NaTos, NaBF_4 , NaClO_4 e NaPF_6 na presença de 0,001 M de HCl e 0,05 M de surfactante **SB3-14**. Em um segundo experimento, a base NA^- foi protonada pela adição de alíquotas de HCl na presença de 0,08 M de NaCl ou NaClO_4 e 0,01 M de surfactante **ImS3-14**. Em ambos experimentos, inicialmente 10 mL de uma solução de HNA $8,0 \times 10^{-5}$ M na presença de 0,05 M de **SB3-14** ou 0,01 M de **ImS3-14** foram colocados em uma cela de titulação termostatzada a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ onde após cada adição de alíquotas de 10 microlitros de sal ou HCl de uma solução mãe, foi determinado o pH e em seguida a absorbância das solução em uma cela de quartzo de caminho ótico de 1 cm.



Esquema 4 – equilíbrio ácido-base de protonação e desprotonação do ácido 1-hidróxi-2-naftóico (HNA)

3.5 MEDIDAS DE SOLUBILIDADE

As Solubilidades dos surfactantes **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** e **ImS3-16** foram determinadas espectrofotometricamente em 480 nm acompanhando-se a turbidez das soluções devido à baixa solubilidade dos surfactantes. As soluções foram aquecidas lentamente até completa dissolução, a temperatura foi então mantida por uma hora e em seguida diminuída gradualmente ($0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizando um banho termostático com circulador de água com controle de temperatura de $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. As temperaturas de solubilidade foram tomadas pela quebra no gráfico de Absorbância vs temperatura. (ver **figura 28**). As temperaturas de dissolução e precipitação foram geralmente similares (diferenças menores que $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) como observado para surfactantes do tipo bola.⁷³

3.6 MEDIDAS DE TENSIOMETRIA

As tensões superficiais das misturas de água e dos surfactantes **ImS3-10**, **ImS3-12** e **ImS3-14** foram medidas na presença de 0,08 M de NaCl. No caso do **ImS3-16**, a concentração de NaCl foi de 0,120 M. As medidas também foram feitas com 0,08 M de NaClO_4 no caso do **ImS3-14** para efeito de comparação. Os experimentos foram realizados pelo método do anel de du Noüy em um tensiômetro KRUSS modelo K8 à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Antes de cada medida, o anel foi brevemente aquecido em bico de Bunsen até incandescência. O recipiente contendo as soluções foi limpo

com mistura sulfocrômica, água destilada fervida, e por último levado à chama do bico de Bunsen. As medidas de tensão superficial foram feitas em duplicata com precisão de 1 mN.m^{-1} .

3.7 MEDIDAS DE ELETROFORESE CAPILAR

A distribuição dos ânions e cátions entre a fase aquosa e a fase micelar foi monitorada por eletroforese capilar³⁹, conforme descrito na seqüência. Antes de iniciar os experimentos, o capilar foi condicionado por 5 minutos em solução de NaOH (1,0 M), 10 min. em água deionizada, com o intuito de extrair possíveis impurezas e ativar os grupos silanóis na parede interna do capilar. Também entre as injeções, o capilar foi recondicionado por 2,0 minutos sob um fluxo de uma solução de tetraborato de sódio ($3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$). As amostras foram preparadas em frascos de 1,0 mL, contendo **SB3-14** (0,01 M) ou **ImS3-14** (0,01 M), tetraborato de sódio ($3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$), pireno ($1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$), acetona (0,1%) e diferentes concentrações de sais ($0,0$ a $8,0 \times 10^{-2} \text{ M}$) em pH 9,0, e introduzidas no capilar a 25 °C, por injeção hidrodinâmica sob pressão de 50 mbar por 5 s. O uso de tampão foi necessário para manter o pH = 9,0, pois em valores de pH mais altos os grupos Si-O afetam o fluxo eletroosmótico. As medidas de mobilidade foram determinadas através do acompanhamento da migração do pireno e da acetona,⁷⁴ que são utilizados como marcadores para as micelas e para o fluxo eletroosmótico,³⁹ respectivamente. A mobilidade eletroforética das

micelas (μ_e) foi então calculada aplicando-se a equação da velocidade de migração de um íon em um campo elétrico (**equação 24**)⁴⁰ na equação da velocidade aparente do fluxo eletroosmótico (**equação 25**), gerando assim, a **equação 26**:

$$V_i = \mu_e E = \mu_e \frac{V}{L_{tot}} \quad (24)$$

$$V_{ap} = V_i + V_0 \quad (25)$$

$$\mu = \frac{L_{tot} L_{det}}{V} \left(\frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (26)$$

onde V_{ap} é a velocidade aparente do fluxo eletroosmótico (m.s^{-1}), V_i e V_0 são as velocidades do fluxo eletroosmótico na presença e ausência de íons (m.s^{-1}),

respectivamente. O termo L_{det} corresponde à distância da extremidade de injeção até a posição em que está focalizado o detector no capilar (em metros), L_{tot} é o comprimento total do capilar (m). V corresponde à diferença de potencial aplicado (em volts), e t_{app} e t_{eo} são os tempos de migração das micelas e do fluxo eletroosmótico (em segundos), respectivamente. A coleta dos dados foi realizada por Gustavo A. Micke e Ana C. O. Costa do Departamento de Química da UFSC.

3.8 MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Os números de agregação (N_{agg}) das micelas **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** e **ImS3-16** na presença de NaCl foram determinados pela supressão da fluorescência do pireno em função da concentração do 4-carboxi-1-n-dodecilpiridínio (**DPC**), nos comprimentos de onda (λ) de excitação de 337 nm ($\epsilon = 55000137$) e de emissão de 394 nm. As medidas de fluorescência foram realizadas em celas com 3,0 mL de solução aquosa contendo **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** (0,01 M) com 0,08 M de NaCl e **ImS3-16** (0,001 M) com 0,22 M de NaCl. Todas as soluções contendo como sonda fluorescente o pireno (2×10^{-6} M), e variando-se a concentração do supressor **DPC** entre $6,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ M.⁷⁵ Os dados de fluorescência foram tratados segundo uma analogia da lei de Beer (**equação 27**)⁷⁶, onde o termo ϵbc foi relacionado com concentração de **DPC** micelizado. Já a concentração detergente micelizado é determinada pela (**equação 28**).⁷⁷

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{[DPC]N_{agg}}{[Surf] - cmc} \quad (27)$$

$$[Surf_m] = \frac{[Surf] - cmc}{N_{agg}} \quad (28)$$

Nestas equações, I_0 é a fluorescência na ausência de supressor e I corresponde a intensidade na presença de supressor; $[DPC]$ é a

concentração de 4-carboxi-1-n- dodecilpiridínio (mol.L^{-1}); $[\text{Surf}]$ é a concentração total de detergente (mol.L^{-1}); $[\text{Surf}_m]$ é a concentração de detergente micelizado (mol.L^{-1}) e N_{agg} é o número de agregação. Considerando que as concentrações de pireno e **DPC** em relação a das micelas são suficientemente baixas para garantir a distribuição de Poisson⁷⁸, e que a concentração de detergente não micelizado está em equilíbrio com as agregações micelares e seu valor é sempre igual ao da concentração micelar crítica (CMC)⁷⁷, é possível calcular o número de agregação (N_{agg}) utilizando a **equação 27**.

3.9 MEDIDAS CINÉTICAS

Todas as reações estudadas cineticamente foram acompanhadas por espectroscopia UV/Vis por no mínimo 3 tempos de meia-vida, observando-se o desaparecimento do reagente ou o aparecimento do produto em comprimentos de onda específicos. As constantes de velocidades observadas (k_{obs}) foram calculadas pela absorbância em função do tempo sob condições cinéticas de primeira ordem, conforme descrito na **equação 29**.⁷⁹

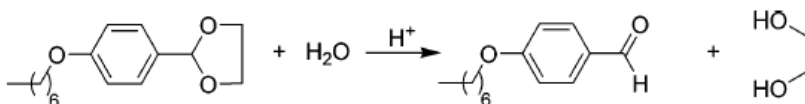
$$\ln(A_t - A_0) = -kt + c \quad (29)$$

onde A_t é a absorbância medida em cada tempo (t), A_0 é a absorbância no início da reação e k é a constante de velocidade. Este método é utilizado

para obter as constantes de velocidade de reação, já que a variação da concentração das espécies com o tempo é diretamente proporcional à variação da absorbância, conforme a lei de Lambert-Beer.

3.9.1 Cinética de hidrólise do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**)

A Hidrólise ácida do do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**) em meio micelar foi realizada em solução aquosa, monitorando-se por espectrometria de UV/Vis a formação do p-heptoxifenilbenzaldeído (**esquema 5**), no comprimento de onda (λ) de 286 nm. Para cada corrida cinética foram adicionados em uma cela de quartzo de 3 mL contendo 0,05 M de surfactante (**SB3-10**, **SB3-12**, **SB3-14** e **SB3-16**) ou 0,01 M de **ImS3-14** contendo de 0,00 a 0,01 molar de NaClO_4 , todos à temperatura de 25°C. As reações foram iniciadas pela adição de 30 μL de uma solução estoque de substrato ($1,1 \times 10^{-3}$) em acetonitrila de grau espectroscópico (Tedia, 99,99%), de modo que a concentração inicial do **HFD** na cubeta foi de $1,10 \times 10^{-5}$ M.



Esquema 5 – representação da hidrólise ácida do 2-(p-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**)

3.10 TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS ISOTÉRMICAS

As titulações calorimétricas foram realizadas em um microcalorímetro de titulação VP-ITC®, MICROCAL (EUA). Os experimentos consistiram na titulação de uma solução de **SB3-14** 0,05 M e de água pura (branco) com soluções dos sais estudados: NaCl, NaBr, NaNO₃, NaTos e NaClO₄ em concentrações que variaram entre 0,372 e 0,101 M . Também foi feita a diluição da solução de sulfobetaína, processo em que o calor observado foi desprezível comparado aos demais valores energéticos observados. Cada titulação consistiu de injeções que variavam entre 3 e 10 µL e uma primeira injeção de 1 µL, a qual foi descartada para eliminar efeitos de difusão de material da seringa para a cela e da cela para a seringa. O tempo de injeção foi de 2 segundos e o tempo entre as injeções foi de 360 segundos. A velocidade de agitação foi de 372 rpm. O volume máximo total injetado em cada titulação foi de 251 µL em uma cela de 1.436 mL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente será apresentado o estudo de incorporação de ânions em micelas de **SB3-14** e em seguida o estudo de incorporação do ânion ClO₄⁻ em diferentes sulfobetaínas: **SB3-10**, **SB3-12**, **SB3-14**, **SB3-16** e

finalizando esta etapa, a interação entre cátions e micelas de **SB3-14**. Estes resultados foram dispostos em 4 sub-seções:

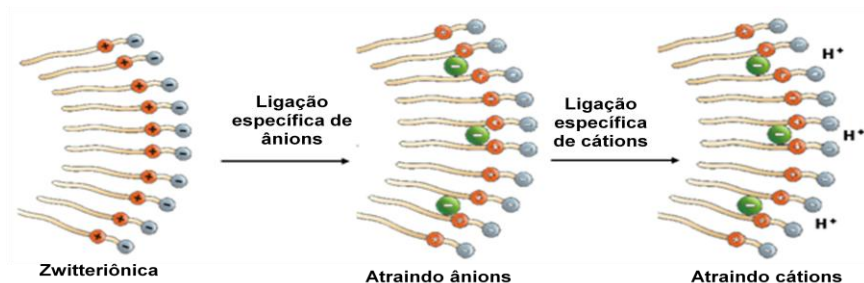
- i. Estudo espectrofotométrico
- ii. Estudo calorimétrico
- iii. Estudo Cinético
- iv. Estudo por eletroforese capilar

Na segunda parte, será mostrado e discutido uma série de estudos físico-químicos para os quatro novos surfactantes sintetizados do tipo 3-(1-Alquil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato: **ImS3-10**, **ImS3-12**, **ImS3-14** e **ImS3-16**. Nesta segunda etapa, serão apresentados estudos da incorporação de ânions em micelas de **ImS3-14**. Também será apresentado para efeito de comparação, cálculos teóricos evidenciando similaridades e diferenças nas estruturas da **SB3-14** e do **ImS3-14** e estudos de eletroforese capilar para ambos, na presença dos ânions Cl^- e ClO_4^- . A segunda fase do estudo está disposta em 7 sub-seções:

- i. Estudo espectrofotométrico (determinação da solubilidade)
- ii. Estudo de tensiometria (determinação da cmc)
- iii. Estudo de espectroscopia de fluorescência (determinação do N_{agg})
- iv. Estudo cinético (avaliação da ligação de ânions nas micelas)
- v. Estudos potenciométricos e espectrofotométricos (avaliação da ligação de ânions nas micelas)

- vi. Estudos teóricos computacionais (determinação das estruturas e distribuição de cargas dos surfactantes SB3-14 e ImS3-14)
- vii. Estudos de eletroforese capilar (avaliação da ligação de ânions nas micelas de SB3-14 e ImS3-14)

O estudo dos ânions na pseudofase micelar das micelas zwitteriônicas, o que inclui as sulfobetâinas e os novos surfactates sintetizados, bem como a atração de cátions para a sua superfície (**esquema 6**) foram observados nos estudos cinéticos de hidrólise ácida do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**), nas medidas de potencial zeta obtidos a partir da técnica de eletroforese capilar e na titulação ácido-base do ácido 1-hidroxi-2-naftóico (**HNA**).

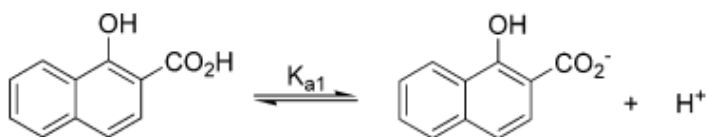


Esquema 6 – representação gráfica da ligação específica de íons em micelas zwitteriônicas

4.1 ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS DE SULFOBETAÍNAS

4.1.1 Estudo por titulação espectrofotométrica

A **figura 20** mostra os sucessivos espectros no UV/Vis sobre o equilíbrio ácido base do ácido 1-hidroxi-2-naftóico (HNA), obtidos por titulação espectrofotométrica. No experimento, foi acompanhado o surgimento da espécie protonada em 358 nm, indicado pela seta no gráfico. Foram observados ainda dois pontos isosbéticos no conjunto de espectros, o primeiro em 293 nm e o segundo em 337,5 nm. Os valores de absorbância em 358 nm foram plotados contra o pH da solução (**figura 21**), onde o gráfico ajustado em vermelho para os círculos abertos abertos representa a titulação da base NA^- na presença de 0,05 M de surfactante **SB3-14** e ausência de sal.



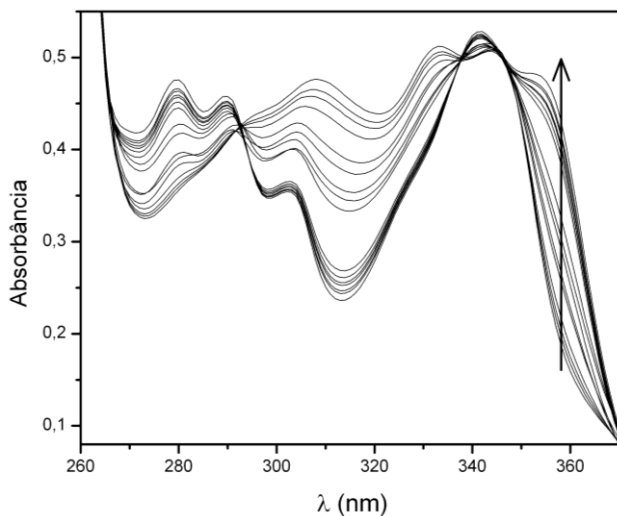


Figura 20 – Espectros sucessivos de UV/Vis para a titulação da base NA^- com HCl. A seta no gráfico representa o aumento da absorbância em 358 nm devido ao aparecimento da espécie protonada HNA.

A constante de dissociação aparente encontrada neste caso ($\text{p}K_{\text{a,ap}}$) é de 2.66 ± 0.03 . Este valor calculado é ligeiramente menor do que o calculado em água pura: 2.88 ± 0.02 de uma titulação espectrofotométrica semelhante.

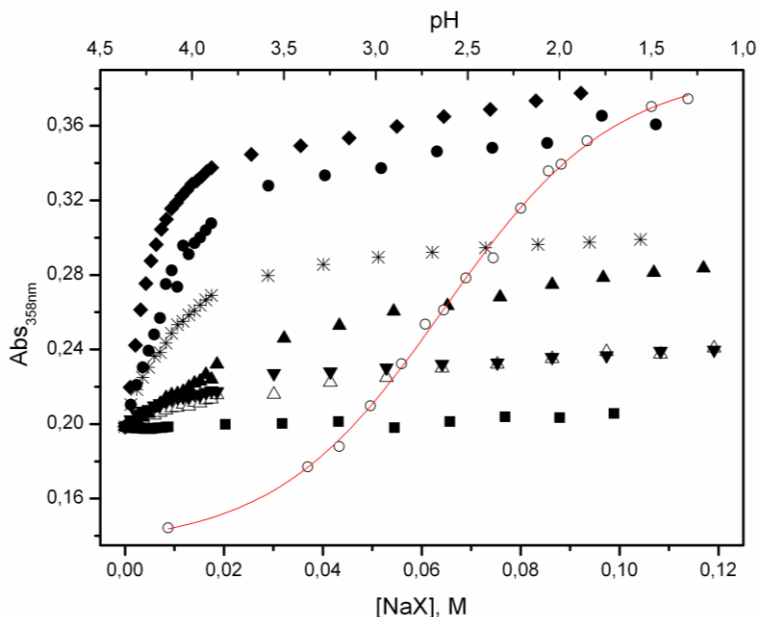


Figura 21 - Gráfico da absorvância do HNA ($8,0 \times 10^{-5}$ M) a 358 nm vs pH (O) controlado pela adição de HCl e vs concentração de NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO₃ (▼), NaBF₄ (▲), NaTos (*), NaClO₄ (●) e NaPF₆ (◆), na presença de 0,001 M de HCl, a 25,0 °C. [SB3-14] = 0,05 M.

Os demais pontos representam as absorvâncias em função da concentração de sal adicionado para a solução do indicador HNA com 0,001 M de HCl em 0,05 M de **SB3-14**. O aumento na concentração de sais induz a protonação da base NA^- causando um aumento na absorvância, tal como observado na **figura 21**. Tal fenômeno é maior para ânions como o ClO_4^- e o PF_6^- e apenas um pequeno efeito é observado no caso de ânions como o Cl^- . Dessa maneira, a ordem dos sais

no equilíbrio de dissociação do HNA é similar àquela observada na hidrólise ácida catalisada do HFD.^{58, 80} (figura 15).

O pH aparente na região interfacial das micelas de **SB3-14** pode ser estimado a partir dos dados dos gráficos da **figura 21** e aplicando-se a **equação 30**, a qual tem sido usada para medidas de pH_{ap} em micelas.^{81, 82} Os resultados são mostrados na **figura 22**.

$$pH_{ap} = pKa_{ap} + \log([NA^-]/[HNA]) \quad (30)$$

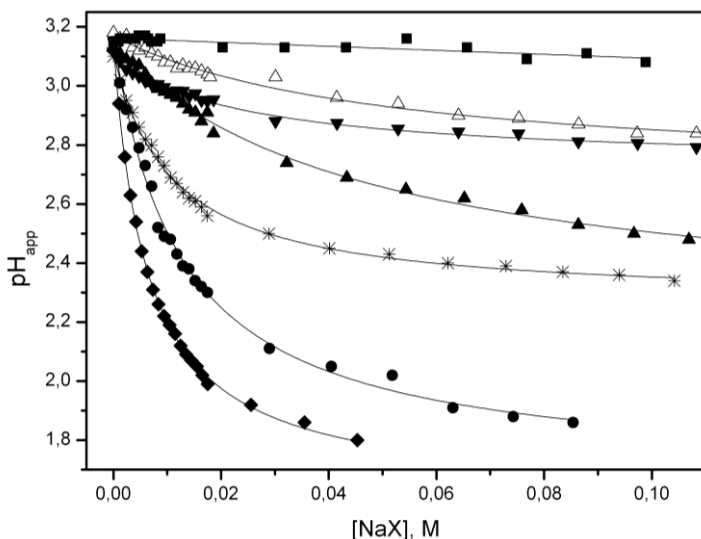


Figura 22 – Gráfico do pH aparente contra a concentração total de sal com 0,001 M de HCl e [SB3-14] = 0,05 M, a 25.0 °C: NaCl (■), NaBr (Δ), NaNO₃ (▼), NaBF₄ (▲), NaTos (*), NaClO₄ (●) and NaPF₆ (◆)

O aumento da acidez observado na região micelar interfacial é consequência direta da ligação específica dos ânions estudados, os quais conferem caráter aniônico às micelas de **SB3-14**, fazendo com que as mesmas passem a atrair os prótons da solução, como mostrado anteriormente no **esquema 6**. Assim, na presença de sal, o pH na superfície micelar (pH_{ap}) é sempre inferior ao pH da própria solução e decresce com o aumento da concentração de sal. O efeito é diferenciado em relação aos ânions estudados, e o aumento na concentração hidrogeniônica na superfície micelar segue a ordem $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$, sendo consistente com os dados cinéticos de hidrólise do **HFD** e de eletroforese capilar.⁵⁸ Dessa forma, o aumento na concentração hidrogeniônica em interfaces micelares causadas pela presença de ânions, promove acentuadamente a protonação de bases indicadoras, como o NA^+ , como também a hidrólise ácida de substratos, como o **HFD**.

Embora a preferência observada pelas micelas zwitteriônicas em relação aos ânions esteja em consistência com a série de Hofmeister, esta ainda carece de fatores que possam contribuir para sua melhor elucidação. Como descrito anteriormente, a ordem de ligação observada está diretamente relacionada com a energia livre de hidratação dos ânions.⁵⁸ Os resultados presentes são consistentes com as mudanças induzidas por ânions em empacotamentos de monocamadas⁴⁸ e como resultado da incorporação de ânions que se ligam fortemente às micelas, tais como o PF_6^- e o ClO_4^- , as micelas de sulfobetaínas se comportam

como micelas aniônicas, tais como as de dodecil sulfato de sódio (SDS), que possuem uma carga micelar fracional mais alta e onde a protonação de indicadores e a hidrólise ácida de substratos foram bem estudadas.^{61, 83,}

84

4.1.2 Estudo por titulação calorimétrica isotérmica

No presente estudo, avaliou-se o calor envolvido na ligação entre ânions e micelas de sulfobetaína **SB3-14** através de titulação calorimétrica isotérmica (ITC). Atualmente, a presente técnica vem sendo cada vez mais usada na investigação de processos de associação envolvendo surfactantes.⁸⁵

As soluções micelares de **SB3-14** foram tituladas com soluções salinas, onde inicialmente, foi feito um branco com água, para avaliar o efeito de diluição dos sais e da diluição do surfactante. A **figura 23 (A)** mostra a titulação da água pura com solução de NaBr. Pode-se notar que a cada adição, uma certa quantidade de calor é absorvido, resultando em picos para cima no gráfico, revelando um processo endotérmico para a diluição do sal. Também foi feita a diluição da solução do surfactante em água, o que resultou em um calor desprezível comparado aos demais experimentos. Na **figura 23 (B)** está mostrado a titulação da solução de **SB3-14** com a mesma solução de NaBr. Aqui é observado um processo exotérmico, com liberação de calor (picos para baixo). O resultado final

foi consolidado pela subtração dos dados do **gráfico 23 (B)** do **gráfico 23 (A)**, fornecendo informações sobre as entalpias que envolvem o processo de ligação entre os ânions estudados e as micelas de **SB3-14** (**figura 27**)

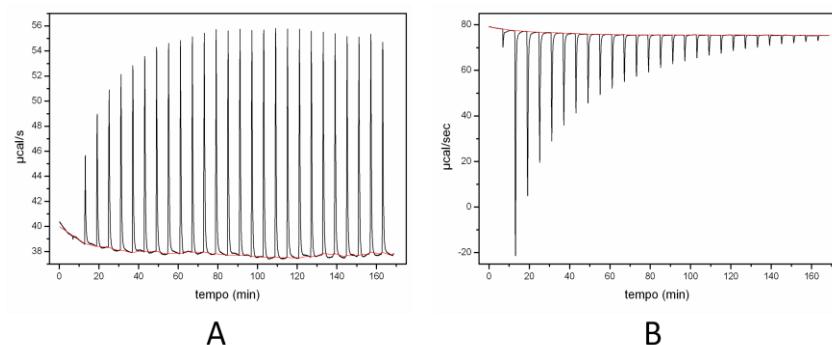


Figura 23 - Registro de dois experimentos de titulação calorimétrica isotérmica realizados no VP-ITC a 25°C. **(A)** Titulação de água pura com solução de NaBr 0,672 M. **(B)** Titulação de uma solução 0,05 M de SB3-14 com solução 0,672 M de NaBr. O volume de cada alíquota injetada foi de 3 µL, com exceção da primeira, a qual foi de 1 µL.

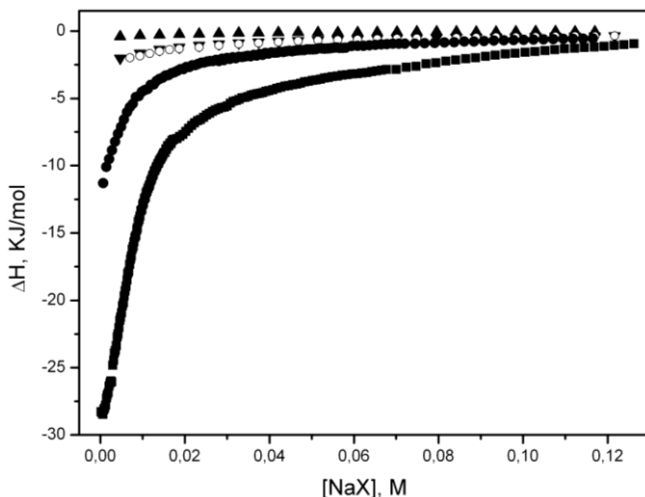


Figura 24 - Variação da entalpia observada por mol de sal adicionado versus o aumento da concentração molar de NaClO_4 (■), NaTos (●), NaNO_3 (○), NaBr (▼) NaCl (▲) a 25°C.

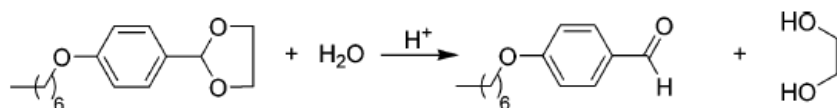
Os valores de variação de entalpia observados diferem quanto à natureza do sal adicionado, sendo que o processo é muito mais energético para o ânion perclorato, onde um valor de até -28,3 KJ/mol ocorre para a primeira alíquota da titulação. As energias envolvendo a ligação do ânion Cl^- , por outro lado, são baixas, com um valor limite de ΔH de apenas -0,40 KJ/mol, valor este 71 vezes inferior ao do ânion perclorato. Nota-se claramente que o calor liberado é maior logo na primeira alíquota de sal sobre as micelas e vai diminuindo conforme a adição dos sais sobre as micelas de **SB3-14** prossegue. A ordem dos ânions na variação de entalpia observada segue a ordem $\text{NaClO}_4 > \text{NaTos} > \text{NaNO}_3 > \text{NaBr} > \text{NaCl}$, mesma ordem observada nos experimentos cinéticos e de titulação

espectrofotométrica. Assim como nos demais experimentos aqui discutidos, existe um processo de saturação dos ânions nas micelas, o que é refletido pelos patamares atingidos observados nos gráficos da **figura 24**, onde apesar do aumento na concentração de sais, os valores observados para ΔH passam a variar muito pouco. Considerando que apenas uma fração dos ânions adicionados liga-se às micelas, um tratamento de dados mais detalhado é necessário, de modo a relacionar o ΔH medido com a fração de ânions ligados.

4.1.3 Estudo cinético por espectroscopia UV/Vis

4.1.3.1 Interação entre o ânion ClO_4^- e sulfobetaínas

No presente estudo cinético avaliou-se a influência do ânion ClO_4^- na hidrólise ácida do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**) na presença de sulfobetaínas com cadeias alquílicas contendo 10, 12, 14 e 16 átomos de carbonos.



Como observado no experimento de titulação espectrofotométrica do HNA, o ânion ClO_4^- apresentou um alto desempenho em ligar-se às

micelas de **SB3-14** e a mesma tendência tem sido observada para diversas superfícies zwitteriônicas.^{58, 80, 86, 87} Por ser um substrato bastante hidrofóbico, o **HFD** permanece ligado à micela, e a reação de hidrólise ocorre na interface micela/água, onde os grupos cabeças das sulfobetainas interagem com os grupos polares do **HFD**. O valor da constante de associação (K_s) deste substrato com as sulfobetainas deve ser semelhante àquela determinada para a incorporação do 2-(*p*-nonoxifenil)-1,3-dioxolano em micelas de SDS,⁸⁸ onde foi determinado um valor de 1500 M^{-1} a 25°C .

A lei de velocidade da reação de hidrólise do **HFD** indica primeira ordem em relação ao substrato e primeira ordem em relação à concentração local de ácido. Na ausência de tensoativo, é observada uma constante de velocidade de segunda ordem de $34 \pm 3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 25°C , a qual não se altera na presença de eletrólitos como NaCl, NaBr, NaNO_3 ou NaClO_4 em concentração de 0,1 M. Já a reação de hidrólise ácida do 2-(*p*-metoxifenil)-1,3-dioxolano, acompanhada em misturas de solvente água/dioxano (1:1), apresenta uma constante de segunda ordem a 25°C de $(9,76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$,⁷¹ a qual é semelhante em água pura ($k_H = 11,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹⁷⁰, sugerindo uma reatividade semelhante para os dioxolanos nestes meios. Quando a reação é realizada em presença de surfactantes aniônicos, como dodecilsulfato de sódio (SDS) ou dodecilsulfato de sódio (PDS), a reação é acelerada cerca de 3 vezes.^{88, 89} O fato dos dioxolanos possuírem mecanismo de catálise ácida bem esclarecido, fez com que a

reação de hidrólise do **HFD** fosse escolhida para sondar o efeito dos íons na superfície micelar de sulfobetaínas.

Na **figura 25 (A)** está apresentado um conjunto de espectros de UV/Vis típicos para a reação de hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, $1,10 \times 10^{-5}$ M) na presença de ácido clorídrico (HCl, $1,0 \times 10^{-3}$ M) e micelas de sulfobetaína (**SB3-14**, 0,05 M) a 25 °C. Observam-se dois pontos isobésticos em 225 nm e 241 nm, e entre 241-320 nm ocorre o aparecimento da banda de um dos produtos da reação o *p*-heptoxifenilbenzaldeído com $\lambda_{\text{máx}}$ em 286 nm, conforme indicado pela seta. Em (B), está apresentado o aumento da absorbância, em 286 nm, em função do tempo de reação, cujo ajuste teórico se correlacionou perfeitamente com a equação para reações de primeira ordem.

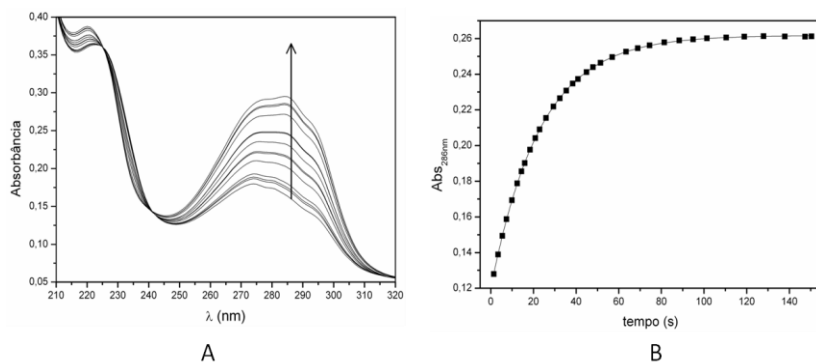


Figura 25– (A) Espectros sucessivos de UV/Vis da reação de hidrólise ácida do **HFD** ($1,10 \times 10^{-5}$ M) com ácido clorídrico (HCl, $1,0 \times 10^{-3}$ M) a 25 °C e na presença de micelas de sulfobetaína (SB3-14, 0,05 M) **(B)** Absorbância em $\lambda_{\text{máx}} = 286$ nm *versus* o tempo da reação. A linha corresponde ao ajuste teórico, considerando uma reação de primeira-ordem.

A **figura 26** mostra o aumento na velocidade da hidrólise do **HFD** com o aumento da concentração de NaClO_4 na presença de quatro sulfobetaínas, as quais diferem no número de carbonos na cadeia hidrofóbica. Os resultados mostram que a velocidade relativa de hidrólise cresce mais rapidamente no caso das sulfobetaínas com maior cadeia hidrofóbica. Da mesma forma, os valores máximos de k_{rel} são maiores para as sulfobetaínas de cadeia longa. Com isto, pode-se concluir que a velocidade relativa de hidrólise nas presentes condições é proporcional ao tamanho da cadeia hidrofóbica do surfactante. Além disso, os valores de $\log k_{\text{rel}}$ máximo decrescem proporcionalmente na ordem: **SB3-16** > **SB3-14** > **SB3-12**, apesar de ocorrer um desvio quando o número de carbonos continua a decrescer, onde existe uma queda brusca no valor de $\log k_{\text{rel}}$ máximo para a **SB3-10**. Tal comportamento pode ser explicado pela diminuição na concentração micelar crítica (CMC) que é 16,60 mM, 2,10 mM, 0,29 mM e 0,028 mM para **SB3-10**, **SB3-12**, **SB3-14** e **SB3-16** respectivamente.^{19, 90, 81, 91} Assim, o número de agregados micelares na concentração de surfactante utilizada no experimento cresce na ordem: **SB3-10** < **SB3-12** < **SB3-14** < **SB3-16**. Sendo que para a **SB3-10** o número de micelas formadas é muito pequeno comparado às demais sulfobetaínas.

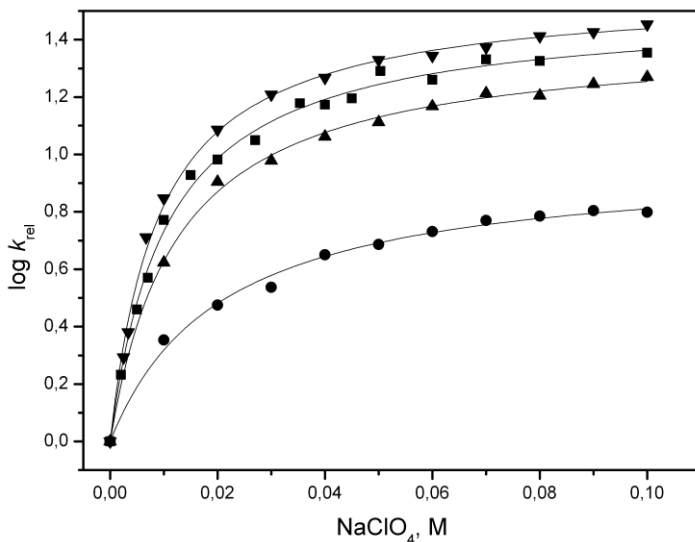


Figura 26 – Gráfico de $\log k_{rel}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, $1,10 \times 10^{-5}$ M) em função da concentração de NaClO_4 na presença de 0,05 M das sulfobetâinas SB3-10 (●); SB3-12 (▲); SB3-14 (■) e SB3-16 (▼) a 25 °C.

Os ajustes teóricos dos gráficos da **figura 26** para os experimentos de hidrólise do **HFD** em meio micelar foram feitos a partir dos dados experimentais, utilizando correlações matemáticas adequadas. Para o tratamento dos dados cinéticos, foi utilizado o modelo da pseudo-fase, descrito na introdução do presente trabalho, onde a distribuição do substrato orgânico (**HFD**) e do ânion perclorato, pode ser considerada entre as duas pseudofases: a fase aquosa e a fase micelar. Como a reação de hidrólise do **HFD** é mais rápida na água pura do que na presença de micelas⁹³ e o valor da constante de ligação entre as micelas e o **HFD** (1500 M^{-1})⁸⁸ garante que todo o substrato encontra-se ligado à fase

micelar nas condições estudadas, pode-se desprezar a contribuição cinética da reação na fase aquosa. Em todos os experimentos, utilizou-se as sulfobetainas na concentração de 0,05 M, valor este bem acima da CMC para cada caso, com exceção da **SB3-10**. Dessa maneira, pode-se considerar que os surfactantes encontram-se completamente micelizados e nestas condições, k_{obs} é dado pela **equação 31**:

$$k_{obs} = k_2^w [H^+]_w \chi_{HFD}^w + k_2^m [H^+]_m \chi_{HFD}^m \quad (31)$$

Onde χ_{HFD}^w e χ_{HFD}^m são as frações molares do substrato orgânico na fase aquosa e na fase micelar, respectivamente; os termos k_2^w e k_2^m são as constantes de velocidade de segunda ordem para as reações nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente e $[H^+]_w$ é a concentração total de ácido e é $[H^+]_m$ a concentração local de íons hidrônio ligados à micela, em função do volume da região de reação na interfase micelar. Embora o termo $[H^+]_m$ não possa ser quantificado diretamente o mesmo deve crescer com o aumento da concentração de ânions presentes da pseudofase micelar e dessa forma, ele pode ser relacionado com a concentração molar de ânions em função do volume molar da região reacional

$$[X^-]_m = [X^-]_{lig} / (V_m [SB]) \quad (32)$$

Onde V_m é o volume molar da região de reação na interfase micelar, geralmente citado na literatura com valores entre 0,14 e 0,37 (dm³.mol⁻¹),⁴⁵ $[SB]$ é a concentração de surfactante micelizado e $[X^-]_{lig}$ é a concentração de ânions ligados em termos do volume total de solução, que pode ser descrito na forma de uma isoterma de Langmuir (**equação 33**) para soluções que se encontram diluídas.

$$[X^-]_{lig} = \frac{\theta_{max} K_L [X^-]_{tot}}{1 + K_L [X^-]_{tot}} [SB] \quad (33)$$

O símbolo θ_{max} representa a ocupação máxima de íons na superfície micelar, $[SB]$ é a concentração de surfactante micelizado, K_L é a constante de associação de Langmuir e apresenta unidade M⁻¹ e $[X^-]_{tot}$ é a concentração total de ânions em solução. Assim, os ajustes teóricos para as curvas de variação de k_{rel} em função do aumento da concentração de sal (**figura 24**) foram obtidos utilizando a **equação 34**, derivada das **equações 31, 32 e 33**, apresentando, em todos os casos, coeficientes de correlação maiores que 0,999. Os parâmetros obtidos estão apresentados na **tabela 4**.

$$k_{rel} = k_2^m \left(\frac{\theta_{max} K_L [X^-]_{tot}}{V_m (1 + K_L [X^-]_{tot})} \right) \quad (34)$$

Para poder ajustar os dados é necessário utilizar um valor variável de $\theta_{m\acute{a}x}$ e um valor de V_m que pode ser fixado em aproximadamente $0,14 \text{ M}^{-1}$.^{87, 90} No entanto, como mostram estudos prévios⁹⁴, o valor de $\theta_{m\acute{a}x}$ para a interação entre as sulfobetaínas e o ânion perclorato é praticamente constante, possuindo um valor médio aproximado de 0,20, o que significa que 20% do perclorato total encontra-se ligado às micelas. Como a concentração de surfactante é constante (0,05 M), foram utilizados valores constantes de $\theta_{m\acute{a}x}$ e de V_m , e em todos os casos foram calculados os valores de K_L e k_2^m (**tabela 4**).

Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados da reação de hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, $1,10 \times 10^{-5} \text{ M}$) em função do aumento da concentração de NaClO_4 , na presença de 0,05 M de diferentes sulfobetaínas, HCl ($5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) e a $25,0^\circ\text{C}$.

Surfactante*	$K_L (\text{M}^{-1})$	$k_2^m (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
SB3-10	$24,5 \pm 5,8$	$6,3 \pm 0,6$
SB3-12	$16,8 \pm 2,0$	$20,4 \pm 1,2$
SB3-14	$19,6 \pm 2,5$	$24,6 \pm 1,5$
SB3-16	$20,6 \pm 1,3$	$28,8 \pm 0,8$

* $\theta_{m\acute{a}x} = 0,20$ e $V_m = 0,14 \text{ M}^{-1}$

Como o valor da CMC para a **SB3-10** é muito alto (16,60 mM), existem poucas micelas em solução na concentração de surfactante utilizada, o que acarreta erros nos valores das constantes obtidas. Salvo

este fato, para as demais sulfobetaínas, observamos um aumento nos valores de K_L e k_2^m com o aumento no tamanho da cadeia hidrofóbica, o que indica uma maior afinidade do ânion perclorato na ordem: **SB3-16** > **SB3-14** > **SB3-12**.

4.1.3.2 Efeito dos cátions na hidrólise ácida do HFD na presença da sulfobetaína SB3-14

Além do efeito dos ânions sobre a catálise ácida micelar, outro ponto que deve ser levado em consideração é o efeito promovido pela atração de outros cátions além do íon hidrônio, como o íon sódio dos sais utilizados nos experimentos, que ao incorporar-se na pseudofase micelar ajuda a neutralizar a superfície aniônica desta e conseqüentemente, inibe a aproximação dos prótons e a catálise ácida. Este efeito pode ser constatado ao variarmos a espécie catiônica dos sais. Existem dois efeitos que estão ocorrendo simultaneamente: a incorporação de ânions e a competição entre os cátions na superfície da micela. Este efeito inibitório na constante de velocidade promovida pela competição entre o íon hidrônio e outros cátions na superfície aniônica da micela de **SB3-14** foi estudado e os dados estão apresentados na **figura 27**. Os resultados mostram que ocorre uma diminuição da constante de velocidade relativa (k_{rel}) para a hidrólise do **HFD** na presença de NaClO_4 (0,02M), HCl ($5,0 \times 10^{-3}$ M) e **SB3-14** (0,05 M), em função do aumento da concentração de

cátions e apesar desta inibição ocorrer para todos os cátions estudados, ela apresentou-se mais acentuada nos cátions trivalentes > bivalentes > monovalentes. Por exemplo, os íons La^{3+} , Mg^{2+} e Na^{+} na concentração de 0,09 M (**figura 27**), reduzem a velocidade da reação em aproximadamente 77, 62 e 33 %, respectivamente. Como a interação das micelas de SB4-14 é muito maior com o perclorato do que com o cloreto, pode-se negligenciar o efeito do ânion cloreto dos sais adicionados, e isto sugere que a atração dos cátions para a superfície ocorre de forma semelhante e que o efeito inibitório esteja mais relacionado com a valência do cátion, pois é de se esperar que a mesma quantidade de um cátion trivalente neutralize a superfície da micela três vezes mais que um monovalente. Além disso, quando observamos apenas os cátions monovalentes da família 1A, uma pequena diferença é constatada e a ordem observada é $\text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$, ou seja, a inibição segue o aumento no raio atômico. Já para os cátions trivalentes, a intensidade na inibição acompanha o aumento no número atômico: $\text{Er}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Al}^{3+}$. Porém, quando observamos os cátions bivalentes, não é possível distinguir com segurança as diferenças observadas, pois os valores para as constantes de velocidades relativas decrescem de maneira semelhante, de modo que existe certa sobreposição dos gráficos, como mostram os ajustes da **figura 27**. É importante ressaltar que a ligação observada para os ânions nas micelas é muito maior que para os cátions, que possuem um efeito pequeno na inibição da catálise ácida micelar. Tal fato pode ser explicado pela hidratação das espécies em solução. Os ânions em geral são menos hidratados comparados aos cátions, os quais possuem uma esfera de

hidratação maior.⁹² No entanto, a energia de hidratação para os ânions é diferenciada, sendo maior para ânions pequenos e com alta densidade de carga. Além disso, como descrito previamente,⁵⁸ a ordem de ligação observada para os ânions em micelas de **SB3-14** é diretamente relacionada com a energia livre de hidratação dos mesmos, sendo que quanto maior a hidratação do ânion, maior o custo energético para que ele perca suas moléculas de água de hidratação ao entrar na região da interface micelar. Já para os cátions, que possuem uma esfera de hidratação maior, o custo energético para que estes sejam desidratados ao entrar na região micelar interfacial deve ser muito alto, fazendo com que os mesmos permaneçam no seio da solução.

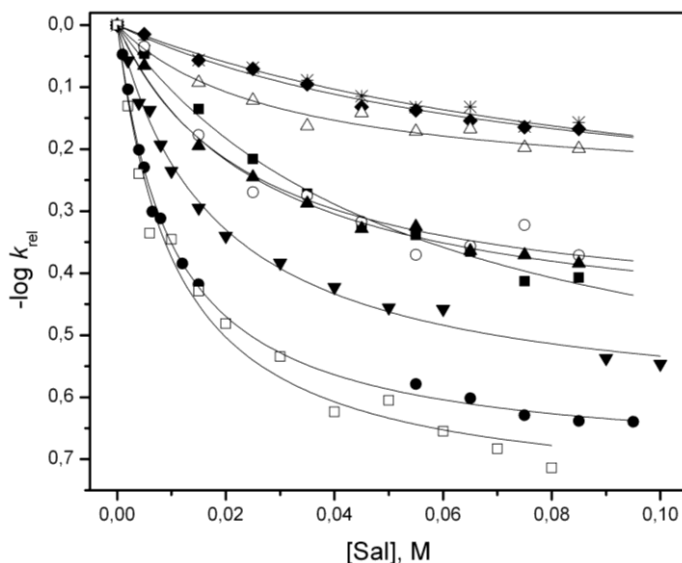


Figura 27 – Gráfico de $\log k_{rel}$ para a hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (HFD, $1,10 \times 10^{-5}$ M) a $25,0^\circ\text{C}$, em função da concentração de LiCl (*); NaCl(◆); KCl(△); MgCl_2 (■); CaCl_2 (▲); BeCl_2 (○); AlCl_3 (▼); LaCl_3 (●); ErCl_3 (□), na presença de NaClO_4 (0,02 M), HCl ($5,0 \times 10^{-3}$ M), e SB3-14 (0,05 M). O valor de $k_{obs} = 2,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ corresponde a $[\text{Sal}] = 0$.

Além da espectroscopia, o uso de técnicas mais sensíveis torna-se necessário para avaliar melhor a competição entre cátions pela interface micelar. Dessa maneira, seria possível distinguir as diferenças observadas para os cátions bivalentes. Mais estudos são necessários para confirmar a hipótese de trabalho utilizada no tratamento dos dados, principalmente levando-se em consideração que não há uma correlação teoricamente estabelecida entre a ligação de H^+ e a ligação de X^- na superfície micelar, sem considerar que o aumento da força iônica pode

provocar uma diminuição do coeficiente de atividade destes íons.⁹⁵ Além disso, para o ajuste teórico das curvas do **gráfico 27** é necessário o aprimoramento da **equação 34**, pois apesar desta ter sido usada para o ajuste das curvas, ela não condiz com os fatos observados com relação aos parâmetros calculados, sendo que os parâmetros obtidos não levam em conta a contribuição inicial do ânion perclorato ($[\text{NaClO}_4] = 0,02 \text{ M}$) nem o efeito dos cátions na diminuição na velocidade relativa de hidrólise do **HFD** em meio micelar, nem a interação do ânion Cl^- com as micelas. Assim, a **equação 34** necessita da inclusão de novos termos que levem em conta os efeitos simultâneos e de competição entre os ânions perclorato e cloreto e dos cátions adicionados.

4.1.4 Estudo por eletroforese capilar: Interação entre cátions e micelas de SB3-14

A interação entre uma série de cátions e micelas da sulfobetaína **SB3-14** foi avaliada através de estudos de eletroforese capilar. Assim como no experimento de hidrólise ácida do **HFD** em meio micelar, a adição progressiva de sais de cloreto de diferentes cátions sobre uma solução contendo $0,05 \text{ M}$ de **SB3-14** e $0,02 \text{ M}$ de NaClO_4 , provoca a expulsão do ânion ClO_4^- da superfície micelar, o que pode ser entendido pela observação da **figura 28**, a qual mostra uma diminuição no potencial zeta das micelas de **SB3-14** com a adição de diferentes sais, onde a queda no potencial zeta mostrou-se mais acentuada para cátions com maior carga seguindo a ordem: monovalentes < bivalentes < trivalentes. Esses dados estão de acordo com aqueles observados no experimento de

hidrólise ácida do HFD em meio micelar descrito no item anterior, onde os cátions adicionados diminuem a velocidade de hidrólise do HFD por competirem com o íon hidrônio na superfície micelar e por inibirem a interação do ânion ClO_4^- com micelas de **SB3-14**. Assim como no experimento anterior, o experimento de eletroforese capilar revela que para cátions monovalentes, a ordem de inibição está relacionada com o raio do cátion, e portanto com seu grau de hidratação, sendo que cátions de menor raio e mais hidratados se ligam menos à interface micelar comparados à cátions com maior raio iônico e pouco hidratados, de maneira similar aos ânions. Assim, pela observação da **figura 28**, entre os cátions monovalentes, o efeito de inibição no potencial zeta é maior para o Cs^+ do que para o Li^+ . Já para os cátions divalentes, a ordem esperada seguindo o mesmo raciocínio seria: $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, porém o cátion Be^{2+} apresentou o menor efeito entre eles, provavelmente pela formação de algum complexo devido às condições do experimento, sendo que o cátion Be^{2+} possui facilidade em formar compostos covalentes e pode interagir com o grupo sulfonato do surfactante.

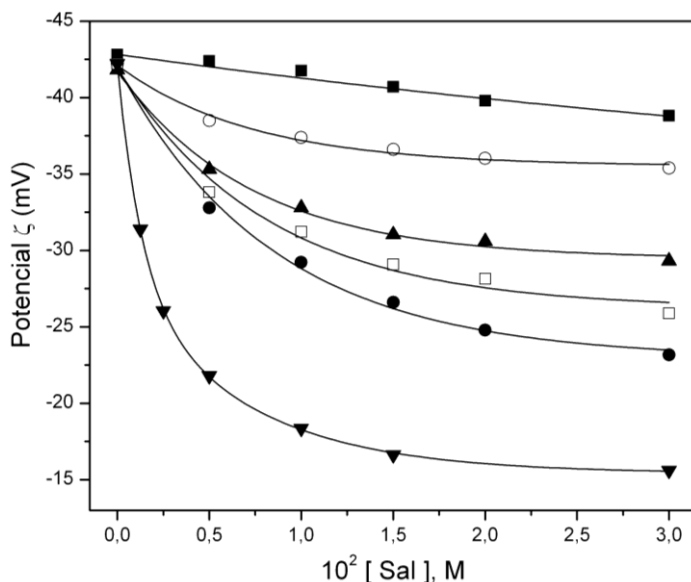


Figura 28 – Efeito dos sais LiCl (■), CsCl (○), MgCl₂ (▲), CaCl₂ (□), BeCl₂ (●) e AlCl₃ (▼) sobre o potencial zeta das micelas de SB3-14 ([SB3-14] = 0.05 M) a 25° C, tetraborato de sódio, pH 9,0.

4.2 ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS 3-(1-ALQUIL-IMIDAZÓLIO-3-IL)PROPANO-1-SULFONATO.

Para poder generalizar o fenômeno da ligação de ânions em micelas zwiteriônicas são necessários estudos com outros surfactantes dipolares iônicos além das sulfobetaínas e daqueles encontrados em sistemas biológicos, como a família dos derivados da fosfatidilcolina. A dificuldade em estudar esta classe de surfactantes reside na pouca

diversidade dos mesmos, tanto natural quanto sintética, devido ao pequeno número de possibilidades em síntese, uma vez que o grupo catiônico de tais surfactantes consiste exclusivamente no grupo amônio e apenas poucos grupos aniônicos podem coexistir em tais condições, tais como os grupos fosfato, carboxilato, sulfato, sulfonato e nitrato. Nesta segunda etapa, foi realizado um amplo estudo dos novos surfactantes sintetizados (síntese descrita no **item 3.3.1**). Primeiramente, determinou-se uma série de parâmetros físico-químicos em condições variadas, como solubilidade, concentração micelar crítica (CMC) e número de agregação (N_{agg}). Em seguida, dentre os quatro surfactantes preparados, foi selecionado o **ImS3-14**, com o qual foram feitos estudos da ligação de ânions em suas micelas usando as técnicas descritas nos itens 3.4.1, 3.7 e 3.9.1. Ainda foram realizados cálculos teóricos computacionais comparando o **ImS3-14** com a sulfobetaína **SB3-14**.

4.2.1 Determinação da solubilidade por espectroscopia UV-vis

A solubilidade em água dos surfactantes sintetizados foi determinada por espectroscopia UV/vis, acompanhando o turvamento das soluções em 480 nm com a variação da temperatura. A **figura 29** exemplifica o comportamento típico de uma solução de surfactante ao atingir a turbidez em determinada temperatura. Aqui, uma solução 0,002 M de **ImS3-14** é resfriada lentamente (0,1 °C/min) e a temperatura de

solubilidade é tomada onde ocorre a quebra no gráfico com o aumento da absorbância, como indicado no gráfico pela seta. Com os dados obtidos a partir dos experimentos espectroscópicos, foram construídas as curvas de solubilidade, dispostas na **figura 30** para os surfactantes **ImS3-10**, **ImS3-12** e **ImS3-14**, sendo que o **ImS3-16** mostrou-se praticamente insolúvel na faixa de condições estudadas.

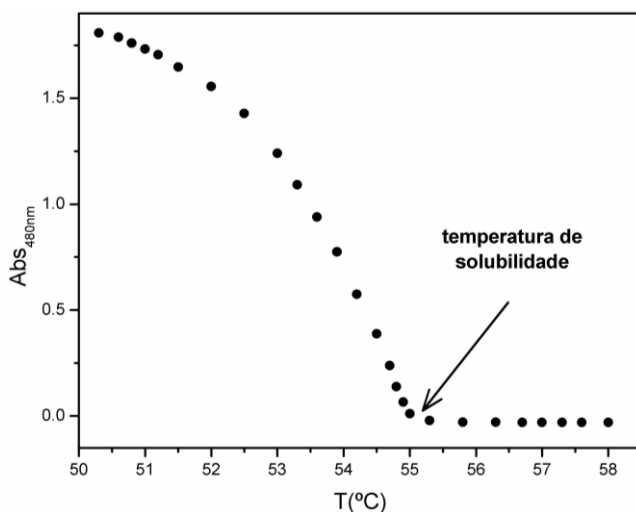


Figura 29 – Absorbância em 480 nm versus temperatura (°C) de uma solução de **ImS3-14** 0.002 M. A temperatura de solubilidade é tomada do ponto de quebra.

A solubilidade e a temperatura Krafft (KT) dos surfactantes são sensíveis ao tamanho da cadeia hidrofóbica e também são fortemente

dependentes dos grupos cabeça e contra-íons. Para surfactantes iônicos, o contra-íon é importante, mas para surfactantes não-iônicos ou zwiteriônicos, os grupos cabeça constituem a peça chave na solubilidade. Quando se considera surfactantes aniônicos, por exemplo, os alcanoatos, os valores de KT aumentam com a diminuição do número atômico do contra-íon e o efeito é oposto para os sulfonatos e sulfatos. Valores de KT para surfactantes catiônicos seguem a ordem do contra-íon: $I^- > Br^- > Cl^-$ sendo muito maiores para anions divalentes.^{96, 97} No entanto, surfactantes zwiteriônicos, incluindo as fosfocolinas e as betaínas são extremamente solúveis e apenas poucas exceções são existentes. As carboxibetaínas, por exemplo, são mais solúveis que as sulfobetaínas devido ao fato do grupo carboxilato ser mais hidrofílico que o grupo sulfonato. Apesar da alta solubilidade das sulfobetaínas, a substituição do grupo amônio por um grupo imidazólio, como nos surfactantes sintetizados, causa uma queda acentuada na solubilidade. Pode-se notar na **figura 30** que para o **ImS3-14** existe uma quebra no gráfico em 56° C, onde uma mudança brusca no aumento da solubilidade é observada. A partir deste ponto, um pequeno aumento na temperatura causa um aumento acentuado da solubilidade. Comportamento semelhante é observado para os demais surfactantes. As quebras observadas, no entanto, ocorrem em temperaturas muito maior do que para surfactantes do tipo betaína com o mesmo tamanho da cadeia alquílica. As sulfobetaínas são completamente solúveis sobre uma larga faixa de temperatura, sendo que uma solução de **SB3-14** a 10% é completamente homogênea para $T > 0^\circ \text{C}$. A baixa solubilidade relativa apresentada pelos surfactantes estudados certamente envolve forte

interações no cristal (estado sólido) devido ao sistema cíclico rígido e volumoso, que aumenta a rigidez dos grupos cabeça e contribui para o empacotamento do cristal. Deve haver uma interação no cristal entre o próton imidazólico ImH^+ de um monômero de surfactante e um grupo sulfonato de outro monômero, equivalente à ligação de hidrogênio observada para o 3-(1-metil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato onde o ângulo de torção entre C—N—C—C de 100.05° permite que o grupo cabeça imidazólio positivamente carregado e o grupo sulfonato negativamente carregado interajam com os zwitterions vizinhos, formando uma ligação de hidrogênio ($\text{C—H}\cdots\text{O}$)⁹⁸ que se estende pela rede cristalina. No entanto, em solução micelar aquosa na presença de sal, onde os íons limitam a interação entre o SO_3^- e o ImH^+ , os surfactantes tornam-se solúveis, o que implica que presença de eletrólitos aumenta fortemente a solubilidade dos surfactantes estudados e uma solução aquosa de **ImS3-14** a 0,01 M torna-se completamente solúvel na presença de 0,08 M de NaCl a 25°C. A adição de NaClO_4 também aumenta a solubilidade do **ImS3-14** indicando que o sal afeta a estrutura micelar. Dessa maneira, parâmetros como a CMC e o número de agregação foram medidos necessariamente na presença de eletrólitos e os valores encontrados são similares aos observados para sulfobetáinas, como será discutido adiante.

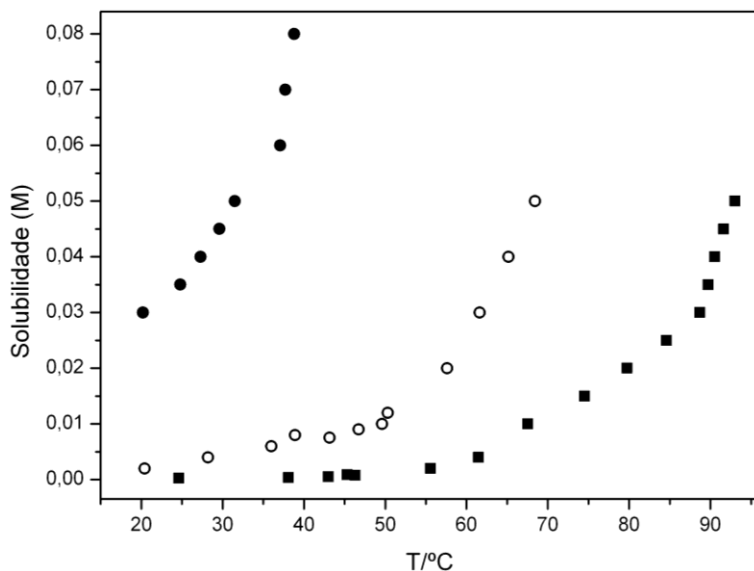


Figura 30 – Solubilidade do ImS3-10 (●), ImS3-12 (○) e ImS3-14 (■) com dependência da temperatura (°C). As quebras observadas nas inclinações correspondem à mudanças nos aumentos das solubilidades.

4.2.2 Estudos de tensiometria: determinação dos valores de concentração micelar crítica (CMC)

Os valores de concentração micelar crítica (CMC) foram determinados através de medidas de tensão superficial das soluções dos surfactantes sintetizados, obrigatoriamente na presença de eletrólitos. Para os surfactantes **ImS3-10**, **ImS3-12** e **ImS3-14**, as medidas foram realizadas na presença de 0,08 M de NaCl, enquanto que para o **ImS3-16**

uma quantidade 50% maior de sal foi necessária (0,120 M) devido à baixa solubilidade que é reflexo do crescimento da cadeia hidrofóbica. A **figura 31** mostra o decaimento nos valores da tensão superficial (γ) das soluções em função do aumento da concentração molar dos surfactantes, onde um patamar é atingido e os valores de γ passam a ser constantes. Os valores de CMC são tomados como o ponto de intersecção entre as duas retas mostradas na figura para cada surfactante e estão dispostos na **tabela 5**.

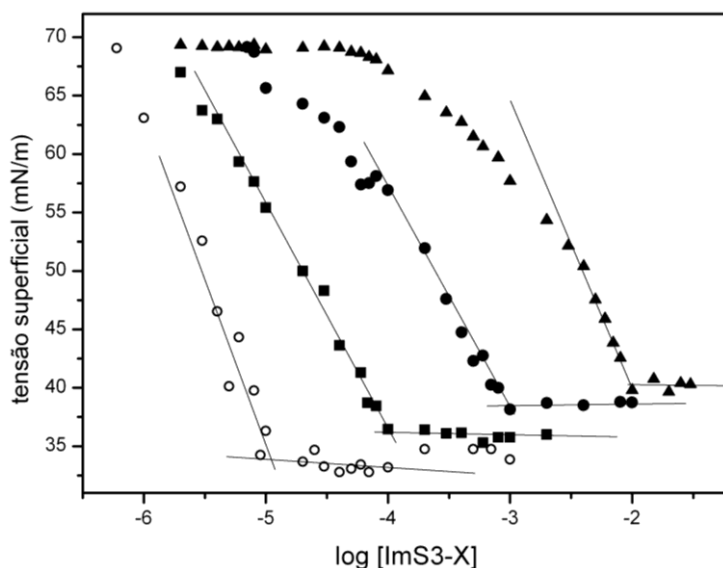


Figura 31 – Tensão superficial versus log [ImS3-10] (▲), [ImS3-12] (●), [ImS3-14] (■), com 80 mM de NaCl e [ImS3-16] (○) com 120 mM de NaCl. T = 25° C.

Tabela 5 – valores de cmc obtidos por tensiometria para os surfactantes estudados

Surfactante	ImS3-10	ImS3-12	ImS3-14	ImS3-16 ^a
CMC	$9,44 \cdot 10^{-3}$	$9,06 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$

a – na presença de 0,120 M de NaCl

Pode-se notar que existe uma queda de aproximadamente dez vezes no valor da CMC cada vez que o número de grupos metilenos da cadeia hidrofóbica é incrementado em duas unidades. Este comportamento está de acordo com a tendência observada para os tensoativos dipolares iônicos⁹⁹. A adição de eletrólitos geralmente causa redução da CMC devido à interação dos íons com a interface micelar,^{16, 20, 96, 97} sendo que surfactantes dipolares iônicos e também não-iônicos possuem valores de CMC mais baixos do que os iônicos de cadeia hidrofóbica idêntica. Isso ocorre devido à inexistência de repulsão eletrostática no caso dos não-iônicos, e porque nos dipolares iônicos os dipolos interagem sem a repulsão dos grupos cabeças carregados. A CMC observada para o **ImS3-10** é bastante alta comparada aos demais tensoativos, o que o torna inapropriado para os estudos em meio micelar, sendo que as condições experimentais nos estudos de efeito de ligação de ânions em micelas implicam em concentrações de surfactante bem acima da CMC e a concentração de trabalho para os surfactantes estudados gira em torno de 0,01 M, valor muito próximo da CMC para o **ImS3-10** que é de $9,44 \times 10^{-3}$ M. Ao mesmo tempo, concentrações mais altas de surfactante podem implicar em precipitação, mesmo na presença de sal,

além de formação de agregados não-micelares.^{14, 96, 100, 101} O decréscimo na CMC experimentado pelos surfactantes pela presença de eletrólitos não é apenas um fenômeno referente às mudanças no solvente pelo aumento da força iônica da solução, mas também como discutido anteriormente, pela interação dos íons com a interface micelar. À 0,08 M de sal, a substituição de NaCl por NaClO₄ reduz modestamente o valor da CMC do **ImS3-14** de $1,02 \times 10^{-4}$ para $5,75 \times 10^{-5}$ M, respectivamente, indicando uma ligação mais forte do ânion perclorato comparado com o cloreto como resultado de uma maior estabilização micelar (**figura 32**).

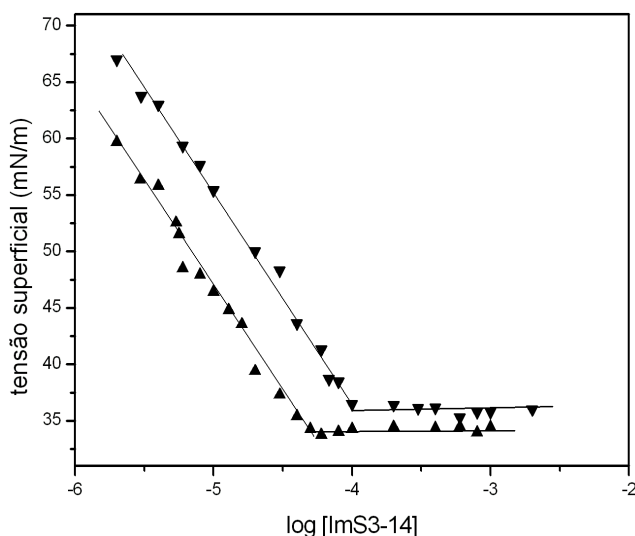


Figura 32 – Tensão superficial versus log [ImS3-14] com 80 mM de NaCl (▼) e NaClO₄ (▲), T = 25° C. Os valores de CMC são $1,02 \times 10^{-4}$ e $5,75 \times 10^{-5}$ M, respectivamente.

4.2.3 Estudo por espectroscopia de fluorescência: determinação dos valores de número de agregação (N_{agg}).

Surfactantes zwiteriônicos de cadeia alquílica única (em que as cargas elétricas não se encontram em átomos adjacentes) apresentam número de agregação inferior a 100 em soluções aquosas com baixa ou moderada concentração de NaCl ($\leq 0,1$ M)¹⁰⁰ e este valor varia muito pouco para concentrações de surfactante alcançando valores entre 0,1 a 0,3 M. Tais condições resultam em um indicativo de formação de micelas esféricas. Para determinar os números de agregação dos surfactantes preparados, foram realizados estudos de supressão da fluorescência do pireno em meio micelar, utilizando como supressor o 4-carboxi-1-*n*-dodecilpiridínio, (DPC). A **figura 33** mostra a relação entre a intensidade da fluorescência e a concentração do supressor, de acordo com a **equação 35**:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{[DPC]N_{agg}}{[ImS3-X] - CMC} \quad (35)$$

Onde I_0 e I correspondem à intensidade da fluorescência na ausência e presença do supressor, respectivamente. $[DPC]$ é a concentração molar do supressor, $[ImS3-X]$ é a concentração total de surfactante, e CMC é a respectiva concentração micelar crítica. O número de agregação (N_{agg}) pode ser obtido através do coeficiente angular da reta que relaciona a intensidade da fluorescência com a concentração de supressor, para cada

surfactante estudado. Dessa maneira, os gráficos da **figura 33** correspondem aos resultados observados para os quatro surfactantes. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($23,0 \pm 2,0$ °C), onde pode-se observar que a razão I_0/I aumenta com o aumento da concentração do supressor (**DPC**), isto porque ele promove a diminuição da intensidade de fluorescência do pireno (I) na medida que é incorporado à micela, tornando o termo I_0/I cada vez maior.

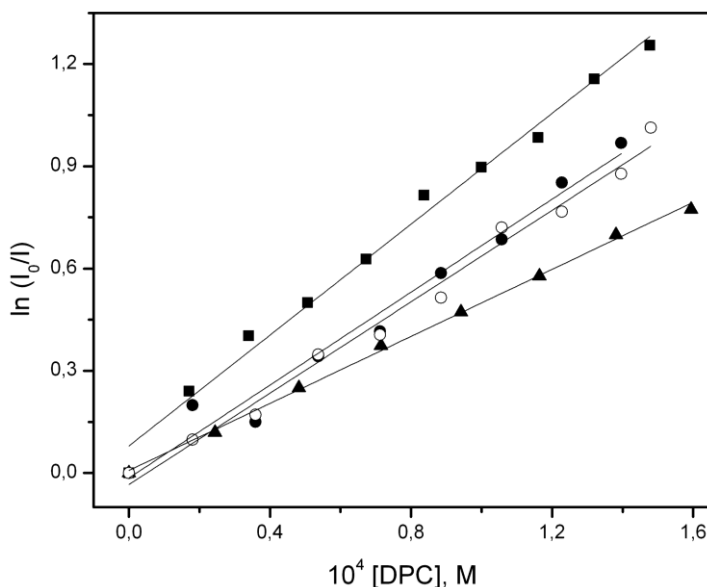


Figura 33 – Influência da concentração de **DPC** na intensidade de fluorescência do pireno para soluções de ImS3-10 (■), ImS3-12 (▲), ImS3-14 (●) na presença de 0,08 M de NaCl e ImS3-16 (○) na presença de 0,22 M de NaCl.

A **tabela 6** mostra os números de agregação obtidos para os quatro surfactantes estudados. O aumento observado nos valores de N_{agg} com o aumento da cadeia hidrofóbica segue a tendência descrita para os surfactantes levando em conta as considerações geométricas de micelas esféricas. Além disso, o número de agregação diminui com o crescimento do grupo hidrofílico, ou seja, grupos hidrofílicos com maior volume causam um decréscimo no número de agregação. Dessa forma, a substituição do grupo amônio das sulfobetaínas pelo grupo imidazólio proporciona um aumento no volume do grupo hidrofílico, o que explica valores menores de N_{agg} para os surfactantes estudados comparados às sulfobetaínas de mesma cadeia hidrofóbica.^{19, 91}

Tabela 6 – Números de agregação obtidos por espectroscopia de fluorescência para os surfactantes estudados

Surfactante	ImS3-10	ImS3-12	ImS3-14	ImS3-16^a
N_{agg}	45 ± 3	57 ± 2	65 ± 5	67 ± 5

a – na presença de 0,22 M de NaCl

Apesar da formação de micelas esféricas ocorrer para baixas concentrações de eletrólitos, para concentrações maiores de sal, o número de agregação cresce acentuadamente com o aumento da concentração de surfactante, resultando em formação de micelas cilíndricas e fases lamelares.¹⁰⁰ A formação de tais agregados e o aumento no N_{agg} causam uma elevação na viscosidade da solução. Para as soluções de **ImS3-14** a 0,01 M, a adição progressiva de NaClO₄ resultou em um aumento notável

na viscosidade, onde a solução passa a exibir viscoelasticidade quando a concentração de NaClO_4 chega a 1,00 M. Para esta mesma concentração de perclorato, ainda aumentando-se a concentração de **ImS3-14** para 0,05 M, um gel é formado. Estes resultados indicam crescimento micelar e formação de agregados mais complexos, no entanto, nem a viscoelasticidade, nem a formação de gel são observadas ao substituímos o NaClO_4 por NaCl , mesmo em concentrações do sal maiores que 1,00 M. Sabendo-se que a presença de sais pode alterar o tamanho e a interface micelar, foram examinados, dentro das condições de trabalho (0,01 M de **ImS3-14** e 0,08 M de sal), os efeitos da presença de NaCl e NaClO_4 , ambos na concentração de 0,08 M sobre o número de agregação do **ImS3-14**, onde observa-se que a mudança de NaCl para NaClO_4 não causa mudança no número de agregação. Além disso, o incremento na concentração de NaClO_4 até 0,20 M não resultou em aumento significativo no N_{agg} , onde as inclinações mostradas na **figura 34** são praticamente idênticas dentro do erro experimental e o N_{agg} encontrado é de 58 ± 2 . Já na presença de 0,08 M de NaCl , a inclinação (representada pelo gráfico em vermelho) forneceu um número de agregação de 65 ± 5 , valor similar aos encontrados para NaClO_4 .

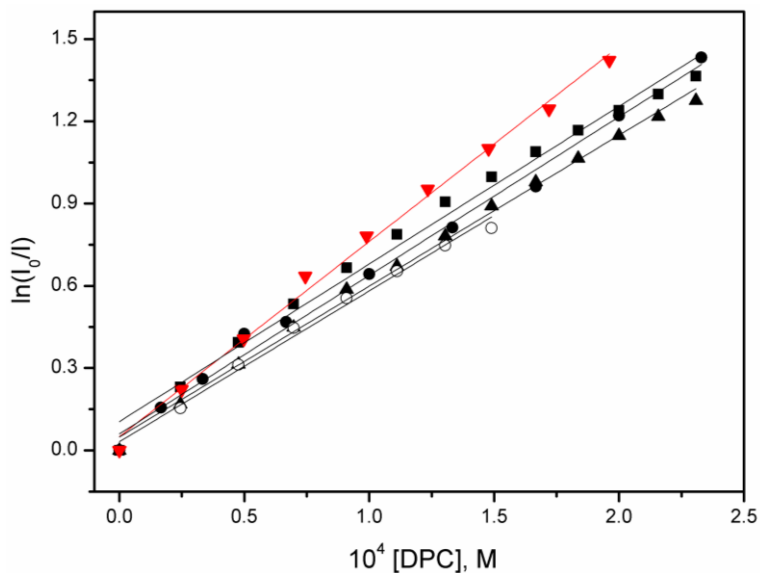
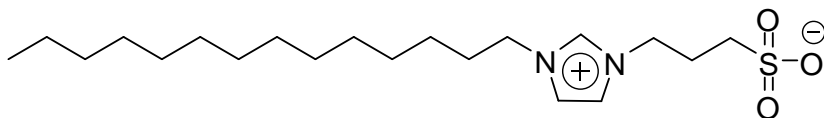


Figura 34 – Influência da concentração de **DPC** na intensidade de fluorescência do pireno para soluções de ImS3-14 a 0,01 M na presença de 0,08 M de NaCl (\blacktriangledown) e na presença de NaClO₄ nas concentrações de 0,08 (\bullet), 0,120 (\blacktriangle), 0,16 (\circ) e 0,20 mol.L⁻¹ (\blacksquare)

4.3 ESTUDO DA LIGAÇÃO DE ÂNIONS EM MICELAS ZWITERIÔNICAS DE ImS3-14



ImS3-14

4.3.1 Estudo cinético por espectroscopia UV/Vis

De maneira semelhante aos estudos com as sulfobetaínas, o presente estudo avaliou cinética de hidrólise ácida do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, **esquema 5**) em meio micelar. As constantes de velocidades foram medidas sob a influência dos ânions Br^- , NO_3^- , Tos^- , ClO_4^- na presença de 0,01 M do surfactante **ImS3-14**, onde a força iônica da solução foi mantida constante, onde para cada ponto experimental $[\text{NaCl}] + [\text{NaX}] = 0,08 \text{ M}$, de modo a garantir a completa solubilização do **ImS3-14**. Os demais procedimentos experimentais foram idênticos aos realizados para as sulfobetaínas, descritos no item 4.1.3.1. Na **figura 35 (A)**, estão mostrados sucessivos espectros de UV/Vis típicos para a reação de hidrólise do 2-(*p*-heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**, $1,10 \times 10^{-5} \text{ M}$) na presença de ácido clorídrico (HCl , $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) e micelas de **ImS3-14** (**ImS3-14**, 0,01 M) a 25 °C. Diferentemente dos experimentos em sulfobetaínas, não são observados os pontos isobésticos em 225 nm e 241 nm, pois dentro deste intervalo ocorre a absorção da radiação eletromagnética pelo grupo imidazólio do **ImS3-14**. A banda de aparecimento do produto da reação, o *p*-heptoxifenilbenzaldeído, encontra-se em 286 nm, conforme indicado pela seta. Em **(B)**, está apresentado o aumento da absorbância, em 286 nm, em função do tempo de reação, cujo ajuste teórico se correlacionou perfeitamente com a equação para reações de primeira ordem.

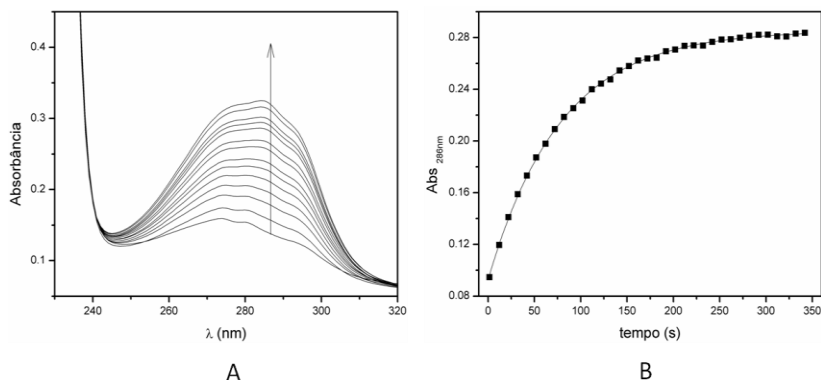


Figura 35 – (A) Espectros sucessivos de UV/Vis da reação de hidrólise ácida do **HFD** ($1,10 \times 10^{-5}$ M) com ácido clorídrico (HCl, $1,0 \times 10^{-3}$ M) a 25 °C e na presença de micelas de ImS3-14, 0,01 M e 0,08 M de NaCl. (B) Absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm *versus* o tempo da reação (esquema 5). A linha corresponde ao ajuste teórico, considerando uma reação de primeira-ordem.

A Hidrólise de $1,1 \times 10^{-5}$ M de **HFD**, em 0,001 M de HCl com **ImS3-14** micelizado, é notavelmente acelerada por ânions como o ClO_4^- , com valores de k_{rel} relativos àqueles em 0,08 M de NaCl (**figura 36**). Estes resultados são muito similares àqueles com sulfobetainas^{58, 80} e, como discutido nos estudos anteriores,⁸⁰ o cátion Na^+ diluído não afeta nossas conclusões gerais. Com o substrato completamente ligado à fase micelar, a cinética pelo efeito dos sais segue a concentração do íon hidrônio na pseudo-fase micelar.

O efeito dos sais na hidrólise do **HFD** está ligado ao aumento na concentração do íon hidrônio na pseudo-fase micelar, e não às mudanças da associação micelar do **HFD**, que é extremamente hidrofóbico. Com o

substrato completamente ligado às micelas e negligenciando a CMC, a constante de velocidade de primeira ordem, com respeito ao substrato é dada pela **equação 36**:

$$k_{obs} = k_{M,H}[H_M^+]/[ImS3 - 14] \quad (36)$$

Onde a constante de segunda ordem, $k_{M,H}$, é escrita com a concentração local da taxa molar de $[H_M^+]$ relativo à concentração molar do **ImS3-14** ao invés de uma molaridade local, ou seja, $[H_M^+]$ indica a quantidade do íon hidrônio na pseudo-fase micelar. Em concentração de surfactante constante e também em força iônica constante, com o $k_{M,H}$ não afetado pelo efeito específico do sal, k_{rel} , a taxa das constantes de velocidade observadas com e sem perclorato, segue a mudança na concentração do íon hidrônio na pseudo-fase micelar (**equação 37**)

$$k_{rel} = [H_M^+]_{sal}/[H_M^+]_0 \quad (37)$$

A **figura 36** mostra um aumento na velocidade da reação de hidrólise do **HFD** com o aumento na concentração de sais, onde o efeito é diferenciado com relação aos ânions estudados, seguindo a ordem: $Br^- < NO_3^- < Tos^- < ClO_4^-$. O aumento de aproximadamente dez vezes na velocidade para o perclorato (**figura 36**) é similar ao observado para a reação em micelas de **SB3-14** e o ânion tosilato é volumoso e polarizável com uma grande afinidade pelas porções catiônicas de surfactantes

contendo grupos trimetilalquil amônio, similar a outros ânions orgânicos aromáticos^{102, 103}.

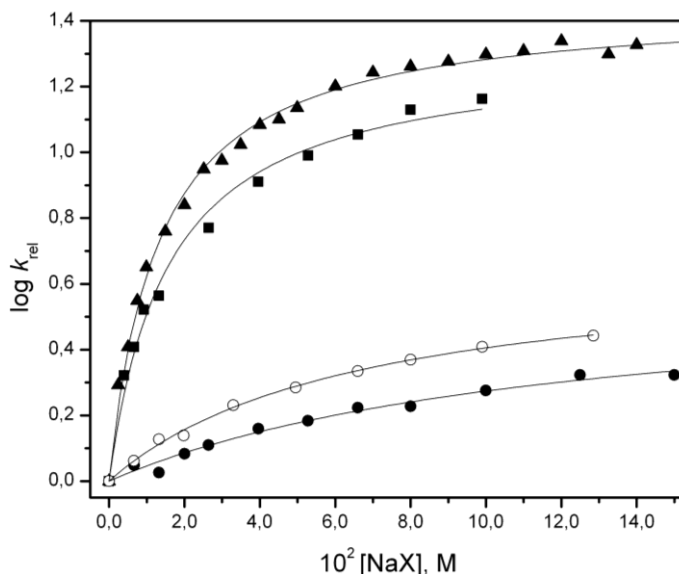
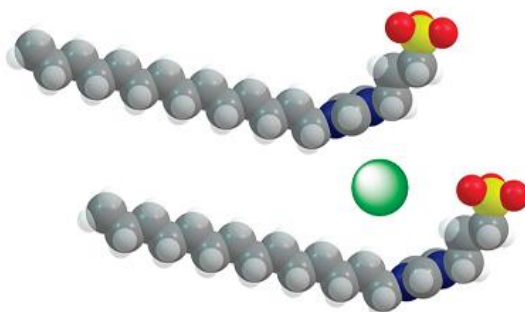


Figura 36 – Efeito dos ânions Br^- (●), NO_3^- (○), Tosilato (■) e ClO_4^- (▲) sobre a hidrólise do **HFD** com 0,001 M de HCl e 0,01 M de ImS3-14 a 25°C. Abaixo de 0,08 M dos sais, a força iônica foi mantida constante a 0,08 M com NaCl. Na ausência dos sais adicionados $k_{\text{obs}} = 7,45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

As constantes de segunda ordem observadas podem ser comparadas com àquelas em água, dadas como $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, estimando as molaridades locais nas regiões de reação micelar em termos dos volumes molares destas regiões, como descrito no item 4.1.3.1 para as sulfobetâinas. Esta comparação aproximada tem sido feita para reações em micelas iônicas, no entanto, não se sabe o volume molar da região micelar das micelas de **ImS3-14**. Para outras micelas zwiteriônicas, assim

como feito aqui para as sulfobetaínas, os volumes molares foram considerados iguais aos de micelas aniônicas e na ausência de ânions, as constantes de segunda ordem são ligeiramente menores do que em água, mostrando a importância da concentração dos reagentes na interface micela-água. Na ausência de ânions, as constantes de velocidades relativas ao íon hidrônio são similares (**equação 37**) em micelas de sulfobetaína e de **ImS3-14**, sendo que os fatores que controlam a velocidade na hidrólise ácida na fase micelar são aparentemente similares para ambos os surfactantes dipolares iônicos. A presença de micelas zwitteriônicas de **ImS3-14** promove uma catálise ácida semelhante à observada para as sulfobetaínas, onde a mesma ordem na ligação dos ânions foi constatada. Micelas zwitteriônicas adquirem caráter aniônico ao ligarem ânions em sua superfície, passando a atrair íons hidrônios para a região interfacial, como ilustrado anteriormente no **esquema 6**. A ligação de íons em micelas e demais superfícies zwitteriônicas não é característica exclusiva de surfactantes do tipo sulfobetaínas, onde o fenômeno ficou conhecido como do tipo camaleão,^{58, 80} porém, ele também foi observado para as fosfocolinas,⁸⁶ onde a localização das cargas na molécula do tensoativo é invertida em relação às betaínas. Agora, o presente estudo cinético revela que os surfactantes preparados do tipo 3-(1-alkilimidazólio-3-il)propano-1-sulfonato também demonstram habilidade em ligar ânions na interface micelar. A diferença estrutural com relação às sulfobetaínas está na porção catiônica, que ao invés de um grupo amônio, consiste em um sistema cíclico aromático e volumoso, que confere rigidez ao grupo cabeça e consequentemente, uma maior capacidade de

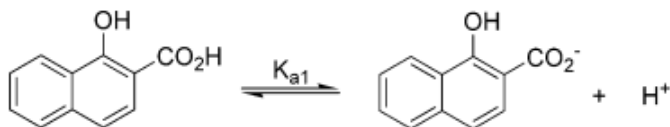
empacotamento da fase cristalina. Em contrapartida, na solução existe uma interação específica entre o plano do anel imidazólio e os ânions estudados, conferindo uma alta estabilização micelar, como representado no **esquema 7**.



Esquema 7 – representação gráfica do modelo de estabilização entre dois monômeros do ImS3-14 através de um ânion (representado pela esfera verde)

4.3.2 Estudo por titulação espectrofotométrica

A acidez na superfície das micelas de **ImS3-14** na presença dos íons Cl^- e ClO_4^- foi avaliada através do estudo do equilíbrio de protonação do ácido 1-hidroxi-2-naftóico (HNA), de maneira semelhante à descrita para as sulfobetaínas no item 4.1.1.



No experimento, foi acompanhado o surgimento da espécie protonada em 358 nm, e os valores de absorbância plotados contra o pH da solução (**figura 37**), onde o gráfico ajustado para os pontos abertos representa a titulação da base NA^- na ausência de surfactante em 0,08 M de NaCl. A constante de dissociação ácida encontrada para este caso é de $2,80 \pm 0,03$, que é similar para a encontrada em água pura que é de $2,88 \pm 0,02$ (citada no item 4.1.1). A titulação foi repetida na presença de 0,01 M de **ImS3-14** com 0,08 M de NaCl e 0,08 M de NaClO_4 (pontos preenchidos). Com a adição de perclorato, as micelas de **ImS3-14** adquirem caráter fortemente aniônico com valores de pH aparente mais baixos comparados aos da solução. Como consequência, observa-se um perfil diferente na titulação espectrofotométrica. Por outro lado, o NaCl tem um pequeno efeito na acidez da superfície micelar e o gráfico da **figura 37** é similar ao da titulação em água pura.

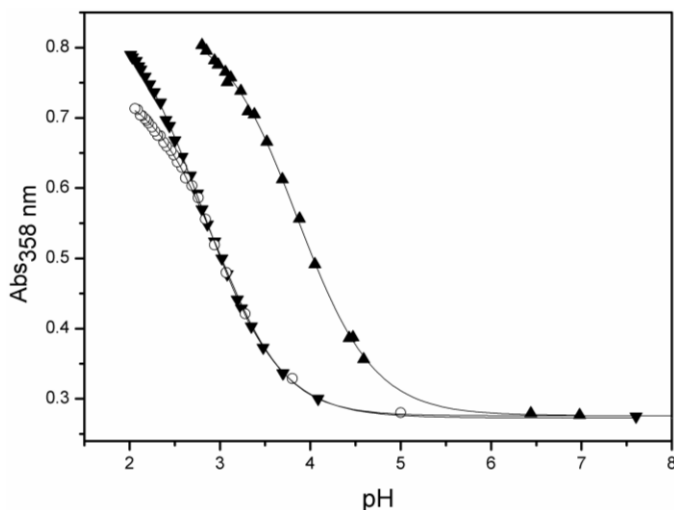


Figura 37 – Gráfico da absorvância do HNA (8.0×10^{-5} M) a 358 nm versus pH com a adição de HCl a uma solução 0.08 M de NaCl na ausência de surfactante (○) e na presença de 0.01 M de ImS3-14 com 0.08 M de NaCl (▼) e NaClO_4 (▲).

O pH aparente na região interfacial das micelas de **ImS3-14** pode ser estimado a partir dos dados da **figura 37**. As comparações entre o pH_{ap} e o pH da solução estão na **figura 38** para o **ImS3-14** com NaCl e NaClO_4 . Pode-se notar que as diferenças induzidas pelos ânions são consideráveis no caso do ClO_4^- , mas o mesmo não ocorre para o Cl^- . Este fato demonstra claramente que o ânion ClO_4^- se liga fortemente às micelas de ImS3-14, as quais possuem forte afinidade por ânions volumosos e pouco hidratados, no entanto, o mesmo não ocorre em relação ao ânion Cl^- .

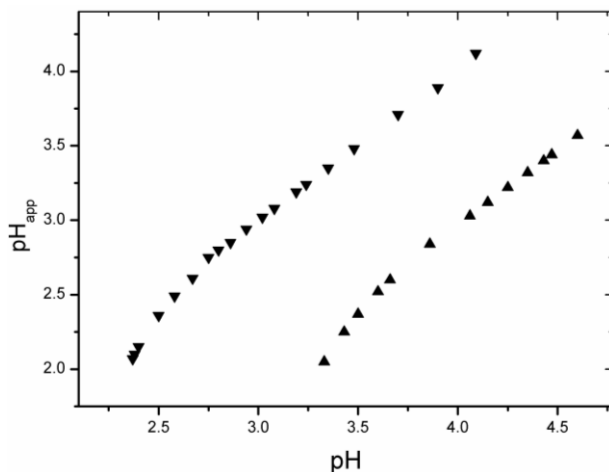
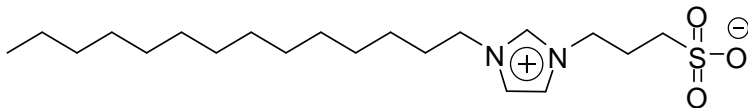
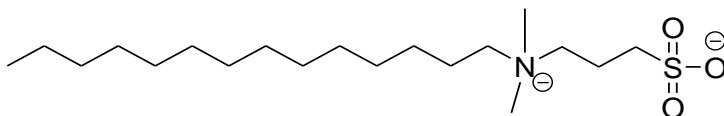


Figura 38 – Gráfico do pH aparente versus pH observado com 0,01 M de ImS3-14 e 0,08 M de de NaCl (▼) e NaClO4 (▲).

4.4 ESTUDOS COMPARATIVOS ENTRE AS SULFOBETAÍNAS E OS SURFACTANTES DO TIPO E 3-(1-ALQUIL-IMIDAZÓLIO-3-IL)PROPANO-1-SULFONATO: ImS3-14 versus SB3-14.



ImS3-14



SB3-14

4.4.1 Estudo teórico computacional: otimização das estruturas em fase líquida e determinação das cargas atômicas dos grupos cabeça.

A **figura 39** mostra as geometrias otimizadas dos monômeros de **ImS3-14** e **SB3-14** e a distribuição de cargas dos respectivos grupos cabeça. Embora ambos os surfactantes possuam estruturas similares, suas dinâmicas em solução podem ser bastante complexas, isto porque eles podem apresentar diferentes conformações dependendo da barreira energética de rotação de cada grupo cabeça. Além disso, outras conformações são possíveis na fase micelar, onde existem interações entre os diversos monômeros e um balanço entre fatores eletrostáticos e hidrofóbicos. Os cálculos das cargas naturais atômicas indicam que os grupos zwitteriônicos possuem distribuição de cargas similares, embora existam sutis diferenças nas porções catiônicas. Em ambos os grupos catiônicos, tanto no grupo amônio da **SB3-14**, como no grupo imidazólio do **ImS3-14**, a carga positiva não se encontra localizada nos átomos de nitrogênio, os quais são negativamente carregados, assim como alguns carbonos vizinhos. Dessa forma, o balanço das cargas envolve átomos de hidrogênio positivamente carregados. Existe uma importante diferença entre os monômeros de **ImS3-14** e de **SB3-14**, onde o átomo de carbono localizado entre os dois nitrogênios do anel imidazólio carrega uma considerável carga positiva, enquanto que os outros carbonos são negativamente carregados, assim como na **SB3-14**. Esta observação é consistente com a acidez apresentada pelo hidrogênio ligado ao carbono

negativo no anel imidazólio.¹⁰⁴ A otimização das geometrias resultou em um comprimento de 22.96 Å para uma molécula de **ImS3-14** e este valor foi tomado como valor do raio da micela esférica, que foi usado á seguir para o cálculo do potencial zeta adquirido na presença de ânions.

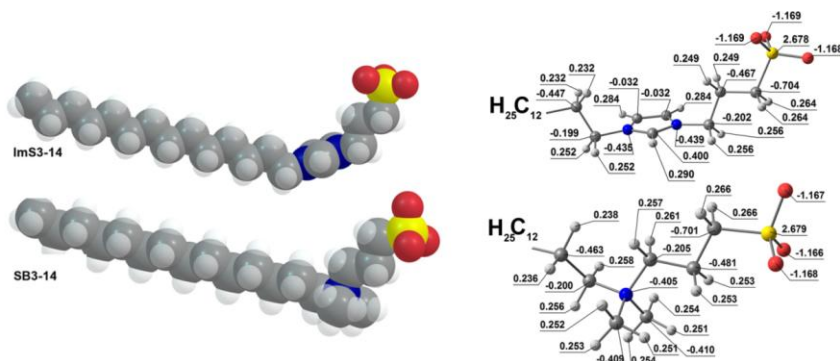


Figura 39 – Geometrias calculadas em nível PCM/HF/6-31+G(d) para as moléculas dos surfactantes (esquerda) e cargas atômicas naturais dos grupos cabeça (direita).

4.4.2 Estudo do potencial zeta das micelas na presença dos ânions ClO_4^- e Cl^- por eletroforese capilar

Como descrito previamente, a distribuição aniônica entre as pseudo-fases aquosa e micelar pode ser monitorada por eletroforese capilar. A mobilidade eletroforética micelar (μ , $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) é dada por:

$$\mu = \frac{L_{eff}}{E} \left(\frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (38)$$

onde E é o campo elétrico aplicado (V.m^{-1}), L_{eff} é o comprimento efetivo do capilar e t_{app} e t_{eo} são os tempos de migração da micela e do fluxo eletrosmótico, respectivamente. As separações por eletroforese capilar foram feitas em 0.01 M de **ImS3-14** ou **SB3-14**, variando a concentração de NaClO_4 (0.00-0.08 M) à força iônica constante de 0.08 M, onde novamente, para cada ponto experimental $[\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}] = 0,08 \text{ M}$.

Quando o potencial zeta (ζ) não é muito alto, A equação de Henry (**equação 11**) relaciona o potencial da micela (ζ_m) com sua mobilidade:

$$\zeta_m = \frac{\mu\eta}{\varepsilon \varepsilon_0 f(\kappa R_m)}$$

onde η é a viscosidade do meio, $f(\kappa R_m)$ corresponde à função de Henry, κ é o parâmetro de blindagem de Debye-Huckel (m^{-1}), R_m é o raio da micela esférica de **SB3-14** ou **ImS3-14** e ε_0 e ε correspondem às permissividades no vácuo e no solvente, respectivamente. Como descrito previamente,^{39, 46, 47} foram usados valores de $R_m = 26 \text{ Å}$ para as micelas de **SB3-14** e $f(\kappa R_m)$ é 0.73.^{39, 105} Como descrito no item anterior, a otimização das geometrias resultou em um comprimento de 22.96 Å para uma molécula de **ImS3-14** e este valor foi tomado como valor de R_m para a micela correspondente.

A dependência do potencial zeta micelar ζ_m e a concentração dos ânions adicionados é descrita pela **equação 39**:

$$\zeta_m = \frac{\zeta_{\text{máx}} K_L [\text{ânion}]}{1 + K_L [\text{ânion}]} \quad (39)$$

onde ζ_m , o potencial zeta, é uma função da concentração dos ânions adicionados, $\zeta_{\text{máx}}$ representa o potencial zeta máximo, K_L , (M^{-1}), corresponde à constante de associação de Langmuir, que descreve adequadamente a mudança no potencial em função dos ânions adicionados. Pelos valores de CMC da sulfobetaína **SB3-14** e do **ImS3-14** serem baixos (2.2×10^{-4} M e 1.02×10^{-4} M, respectivamente), o efeito dos eletrólitos na CMC não é importante. Valores de ζ_m se tornam consideravelmente negativos com adição de NaClO_4 indicando que a micela zwitteriônica adquire progressivamente caráter aniônico, até um valor máximo dado por $\zeta_{\text{máx}}$ (**figura 40**). Pelo fato de que nos experimentos, a força iônica foi mantida constante a 0,08 M com NaCl , a **equação 39** foi modificada, resultando na seguinte equação:

$$\zeta_m - \zeta_{\text{Cl}^-} = \frac{(\zeta_{\text{ClO}_4^-} - \zeta_{\text{Cl}^-}) K_L [\text{ânion}]}{1 + K_L [\text{ânion}]} \quad (40)$$

Onde ζ_{Cl^-} e $\zeta_{\text{ClO}_4^-}$ se referem ao potencial zeta com 0,08 M de cloreto e perclorato, respectivamente e o $\zeta_{\text{máx}}$ é dado pela soma de ζ_{Cl^-} e $\zeta_{\text{ClO}_4^-}$. Assumindo-se que o plano micelar de cisalhamento corresponde à

superfícies física dos grupos cabeça, $\zeta_{\text{máx}} = \psi_0$, como discutido por Mysels e Stigter,¹⁰⁶ o potencial zeta corresponde aproximadamente ao potencial eletrostático. Sendo assim, foi calculado o excesso de carga por micela, Q , usando a **equação 41**, que descreve a mobilidade de colóides iônicos esféricos e foi aplicada para descrever mobilidades.

$$Q = 0,1401 \times 10^8 R_m (1 + \kappa R_m) \Phi_0 \quad (41)$$

Na **equação 41**, Φ_0 é um potencial de superfície adimensional, $\Phi = (e \zeta_{\text{máx}}) / (k_B T)$, onde k_B , T , e e são a constante de Boltzmann, a temperatura (K), e a carga elementar, respectivamente ($\Phi = 1$ para $\zeta_{\text{máx}} = 25.7$ mV a 25 °C). Todos os outros parâmetros são idênticos aos descritos acima e R_m é expresso em centímetros.¹⁰⁶ A **equação 41** envolve a consideração de que a densidade de carga da superfície elétrica pode ser estimada dos valores de potencial zeta,¹⁶ dessa maneira, a superfície em excesso por micela inclui todos os íons até o plano de cisalhamento e deve ser um valor máximo para a adsorção de ânions em micelas de sulfobetaina. Valores de Q e Q/N_{agg} (dos números de agregação, N_{agg} , 56 e 67 para **SB3-12** e **SB3-14**, respectivamente)^{19, 91} seguem aqueles de $\theta_{\text{máx}}$ (**tabela 4**) mostrando que estes métodos independentes convergem para conclusões similares na transferência de ânions entre a água e as micelas de sulfobetainas, mas os valores de Q/N_{agg} são sempre ligeiramente maiores que $\theta_{\text{máx}}$ devido às aproximações nos tratamentos e nos números de agregação.^{19, 91} que são estimados para sulfobetainas na ausência de eletrólitos, mas a adição dos sais NaCl,

NaClO_4 e NaNO_3 possuem um efeito pequeno sobre o N_{agg} ,^{19, 58} assim como para o **ImS3-14** (figura 33).

Interações entre micelas de **SB3-14** e diversos ânions monovalentes foram recentemente descritas^{39, 58, 80, 86} pelo uso de eletroforese capilar (EC) com saturação alcançada entre 0.04 e 0.08 M de ânions, com a extensão da ligação dependendo da concentração e da natureza dos ânions adicionados. Os resultados obtidos para a ligação de ClO_4^- em micelas de **SB3-14** e **ImS3-14** são mostrados na figura 40 e na tabela 7, onde K_L assim como ζ_m são maiores para o **ImS3-14**. Uma vez que em todos os pontos experimentais $[\text{NaCl}] + [\text{NaClO}_4] = 0.08 \text{ M}$, o primeiro ponto experimental na figura 40, onde a concentração de NaClO_4 é zero, corresponde às micelas de **ImS3-14** e **SB3-14** saturadas com NaCl e logo para este primeiro ponto é possível notar que micelas de **ImS3-14** incorporam mais o ânion Cl^- do que as de **SB3-14**, como mostra o valor de potencial zeta inicial, o qual é mais negativo para **ImS3-14**. Claramente, embora ânions hidrofílicos sejam fracamente incorporados à micelas zwitteriônicas, ânions mais volumosos, com menor densidade de carga e pouco hidratados, tais como o ClO_4^- acentuadamente deixam o potencial zeta mais negativo.

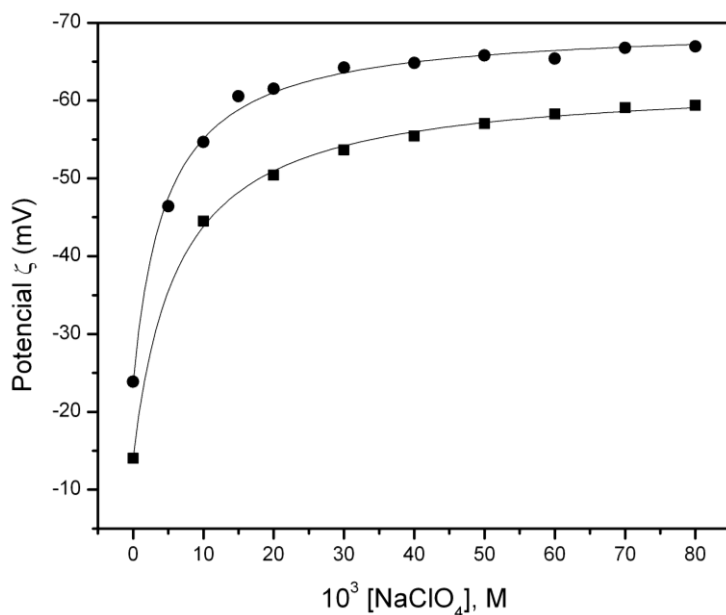


Figura 40 - Efeito do NaClO_4 sobre o potencial zeta das micelas de 0.01 M SB3-14 (■) e ImS3-14 (●) a 25° C, tetraborato de sódio, pH 9,0. Para todos os pontos experimentais, $[\text{NaCl}] + [\text{NaClO}_4] = 0.08 \text{ M}$.

Tabela 7 – Efeito do íon perclorato sobre o potencial zeta e a constante de Langmuir obtidos por eletroforese capilar

Surfactante	$\zeta_{\text{máx}}, \text{mV}$	K_L, M^{-1}	Q	Q/N_{agg}^a
SB3-14	-61.5	0.174	-14.8	0.22
ImS3-14	-71.2	0.212	-14.0	0.24

^a $N_{\text{agg}} = 67$ para SB3-14, referência ³⁹.

5.CONCLUSÕES

Em relação ao estudo da incorporação de íons em micelas dipolares iônicas de sulfobetaínas, pode-se concluir que:

- i.* As medidas cinéticas provam que o aumento na velocidade de hidrólise do **HFD** em meio micelar ocorre com o aumento da concentração do ânion perclorato na pseudo-fase micelar, com os valores das constantes de ligação de Langmuir, K_L , e da constante cinética de segunda-ordem em meio micelar, k_2^m crescendo na ordem: **SB3-16** > **SB3-14** > **SB3-12** > **SB3-10**. Revelando que a interação íon-micela é mais forte para as sulfobetaínas com maior cadeia hidrofóbica, apesar de observado um desvio nos valores de K_L e k_2^m para o caso da **SB3-10**, o que pode ser explicado pelo seu alto valor de CMC.
- ii.* A adição de cátions sobre as micelas de **SB3-14** provoca inibição da reação de hidrólise do **HFD** e queda no potencial zeta micelar. Ambos os fenômenos ocorrem com a adição de sais de cloreto, onde a ordem observada mostrou-se proporcional à valência do cátion adicionado na ordem: trivalente > bivalente > monovalente. Além disso, cátions de mesma valência parecem ligar-se preferencialmente às micelas quanto menor a sua hidratação, mesmo comportamento observado para os ânions.

- iii. Os estudos de titulação espectrofotométrica do **HNA** em meio micelar mostram que a acidez na superfície das micelas de **SB3-14** em solução aumenta com o aumento na concentração dos ânions adicionados. O decréscimo no pH aparente observado pela adição progressiva dos ânions segue a ordem: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$, seguindo a série de Hofmeister.
- iv. Os estudos calorimétricos mostram que a ligação entre os ânions e as micelas de **SB3-14** é um processo exotérmico, com uma variação da entalpia negativa para todos os casos. A quantidade máxima de calor liberado segue a ordem: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Tos}^- < \text{ClO}_4^-$, obedecendo a série de Hofmeister.

Em relação aos estudos físico-químicos dos novos surfactantes sintetizados do tipo 3-(1-alkil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato, pode-se concluir que:

- i. A substituição do grupo amônio das sulfobetainas por um anel imidazólio aumenta a rigidez do grupo cabeça, contribuindo para o empacotamento da fase sólida e diminuindo drasticamente a solubilidade em água, como mostram os estudos de espectroscopia.
- ii. A solubilidade dos surfactantes sintetizados diminui com o aumento no tamanho da cadeia hidrofóbica, sendo que o

ImS3-16 é praticamente insolúvel dentro das condições investigadas.

- iii. Os gráficos de solubilidade VS temperatura para os surfactantes apresentam uma quebra, onde a solubilidade passa a crescer acentuadamente a partir de uma temperatura característica.
- iv. A adição de eletrólitos, como o NaCl, aumenta acentuadamente a solubilidade dos surfactantes sintetizados, de modo que 0,01 M de uma solução de **ImS3-14** tornou-se praticamente solúvel na presença de 0,08 M de NaCl ou NaClO₄.
- v. Os valores de CMC medidos necessariamente na presença de NaCl aumentam na ordem **ImS3-16** < **ImS3-14** < **ImS3-12** < **ImS3-10**, sendo que um aumento de dois grupos metilenos na cadeia hidrofóbica causa um decréscimo de aproximadamente de dez vezes na CMC.
- vi. A substituição de NaCl por NaClO₄ causa uma modesta queda na CMC para o **ImS3-14**, revelando uma maior estabilização micelar na presença de ClO₄⁻.
- vii. Os dados de espectroscopia de fluorescência mostram que os números de agregação observados na presença de NaCl crescem com o aumento do tamanho da cadeia hidrofóbica dos surfactantes.

- viii. Para o **ImS3-14**, a substituição de NaCl por NaClO₄ e o aumento na concentração molar do mesmo até 0,20 M não causam alteração no N_{agg} .
- ix. A hidrólise do **HFD** na presença de micelas de **ImS3-14** é acelerada pelo aumento na concentração dos ânions. O efeito sobre a hidrólise ácida do **HFD** em meio micelar é maior na presença de ClO₄⁻, seguindo a sequência ClO₄⁻ > Tos⁻ > NO₃⁻ > Br⁻, obedecendo a série de Hofmesiter, assim como observado para as sulfobetaínas.
- x. A titulação espectrofotométrica do **HNA** na presença de micelas de **ImS3-14** mostra que a acidez na superfície micelar na presença do ânion ClO₄⁻ é bastante elevada em relação à acidez da solução, mas o mesmo não acontece na presença do ânion Cl⁻. O pH aparente na presença do ânion perclorato é sempre inferior ao pH do solução, enquanto que para o ânion cloreto, os valores de pH são praticamente idênticos.

Em relação aos estudos comparativos entre os surfactantes **SB3-14** e **ImS3-14** pode se concluir que:

- i. Os cálculos teóricos demonstram que os surfactantes **ImS3-14** e **SB3-14** possuem estruturas geométricas similares em fase condensada. No entanto, outras conformações são possíveis dependendo da barreira energética de rotação dos grupos cabeça.

Ainda deve se levar em consideração que na fase micelar também podem existir inúmeras conformações devido à interações entre os monômeros.

- ii. Os estudos de eletroforese capilar mostram um aumento no potencial zeta micelar com o aumento da concentração do ânion ClO_4^- . Os valores de potencial zeta máximo e da constante de ligação de Langmuir (K_L) são maiores para o **ImS3-14** comparado à **SB3-14**.

Com respeito à ligação específica de ânions em micelas dipolares iônicas, pode-se concluir que os ânions se ligam de maneira específica às micelas, sendo que ânions pequenos e fortemente hidratados, tais como o Cl^- e o Br^- se ligam fracamente às micelas e que ânions volumosos e pouco hidratados, tais como o ClO_4^- e o PF_6^- se ligam intensamente, seguindo a série de Hofmeister e a classificação de Pearson. Ainda se observa que o comportamento é generalizado para micelas dipolares iônicas, e que os surfactantes do tipo 3-(1-alkil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato mostram-se promissores no estudo da ligação de ânions e na elucidação da ordem de Hofmeister.

Por fim, micelas dipolares iônicas têm demonstrado a capacidade de se adaptarem ao meio, ligando ânions em sua superfície, adquirindo caráter aniônico e podendo também atrair cátions. Tal comportamento do tipo “camaleão” torna as micelas e demais superfícies zwitteriônicas apropriadas para estudar e compreender melhor o fenômeno específico de

ligação de íons, inclusive a nível celular, podendo elas serem utilizadas como modelos miméticos da dupla camada lipídica de membranas biológicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEVREUL, M. E., *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* F. G. Lebrault: 1823; p 484.
2. NELSON, D. L.; COX, M. M., Lehninger Principles of Biochemistry. In fourth ed.; 2002; p 1119.
3. NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M., BIOSSURFACTANTES: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. *Química Nova* **2002**, 25, 772-776.
4. MANIASSO, N., Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova* **2001**, 24, 87-93.
5. BANAT, I. M., Les biosurfactants, plus que jamais sollicités = Biosurfactants, more in demand than ever. *Biofutur* **2000**, 198, 44-47.
6. BOGNOLO, G., Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. *Colloids and Surfaces A* **1999**, 152, 41-52.

7. CAMEOTRA, S. S. M., R. S., Synthesis of biosurfactants in extreme conditions *Applied Microbiology and Biotechnology* **1998**, 50, 520-529.
8. ROSENBERG, E.; ZUCKERBERG, A.; RUBINOVITZ, C.; GUTNICK, D. L., Production of an extracellular emulsifier by a gram negative bacterium. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1979**, 37, 402-408.
9. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J., MICELLAR CATALYSIS IN ORGANIC REACTIONS: KINETIC AND MECHANISTIC IMPLICATIONS. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, London, 1970; Vol. 8, pp 271-407.
10. EVANS, D. F.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W., Oil, water and surfactant: properties and conjectured structure of simple microemulsions. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 2817-2825.
11. EVANS, D. F.; NINHAM, B. W., Molecular forces in the organization of amphiphiles. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 226-234.
12. EVANS, D. F., Self-organization of amphiphiles. *Langmuir* **1988**, 4, 3-12.
13. ANDRÉ, P.; FILANKEMBO, A.; LISIECKI, I.; PETIT, C.; GULIK-KRZYWICKI, T.; NINHAM, B. W.; PILENI, M.-P., Supra-Aggregation: Microphase Formation in Complex Fluids. *Advanced Materials* **1999**, 12, (2), 119-123.
14. PILENI, M.-P., The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature materials* **2003**, 2, 145-150.

15. KAMENKA, K.; CHORRO, M.; CHEVALIER, Y.; LEVY, H.; ZANA, R., Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 2. Ion Binding by the micelles. *Langmuir* **1995**, 11, 4234-4240.
16. CORRIN, M. L.; HARKINS, W. D., The effect of Salts on the Critical Concentration for the Formation of Micelles in Colloidal Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 683-688.
17. SEHGAL, P.; DOE, H.; BAKSHI, M. S., Solubilization of Phospholipid Vesicular Structures into Mixed Micelles of Zwitterionic Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* **2003**, 6, 31-37.
18. FUGUET, E.; RAFOLS, C.; ROSÉS, M.; BOSCH, E., Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 548, 95-100.
19. PROFIO, D. P.; GERMANI, R.; SAVELLI, G.; CERICHELLI, G.; CHIARINI, M.; MANCINI, G.; BUNTON, C. A.; GILLIT, N. D., Effects of Headgroup Structure on the Incorporation of Anions into Sulfobetaine Micelles. Kinetic and Physical Evidence. *Langmuir* **1998**, 14, 2662-2669.
20. MUKERJEE, P., Salt Effects on Nonionic Association Colloids. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69, 4038-4040.
21. FENDLER, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry - Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions* John Wiley: New York, 1982; p 522.

22. TANFORD, C., Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1974**, 78, 2469-2479.
23. MENDER, F. M.; CHLEBOWSKI, Is the Ether Group Hydrophilic or Hydrophobic? *Langmuir* **2005**, 21, 2689-2695.
24. PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E., Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta* **1985**, 169, 1-29.
25. FRANK, H. S.; EVANS, M. W., Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. *Journal of Chemical Physics* **1945**, 13.
26. EVANS, D. F.; WIGHTMAN, P. J., Micelle formation above 100°C *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, 89, 515-524.
27. BEBER, R. C. Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
28. BUNTON, C. A.; SAVELLI, G., Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. In *Advances in Physical Organic Chemistry*, 1986; Vol. 22, pp 213-309.
29. ADAMSON, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. third ed.; John Wiley & sons: 1976; p 697.
30. SHAW, D., *Introdução à Química de Colóides e de Superfície*. Editora da Universidade de São Paulo: 1975; p 185.

31. FEITOSA, E.; AGOSTINHO NETO, A.; CHAMOVICH, H., Integration of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation for charged vesicles in electrolytic solutions. *Langmuir* **1993**, 9, 702-707.
32. TARTAR, H. V., A Theory of the Structure of the Micelles of Normal Paraffin-Chain Salts in Aqueous Solution *Journal of Physical Chemistry* **1955**, 59, 1195-1199.
33. MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W., Micelles, vesicles and microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1981**, 77, 601-629.
34. BEN-SHAUL, A.; SZLEIFER, J.; GELBART, W. M., Statistical thermodynamics of amphiphile chains in micelles. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **1984**, 81, 4601-4605.
35. PILENI, M. P., Reverse Micelles as Microreactors. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 6961-6973.
36. PILENI, M. P.; ZEMB, T.; PETIT, C., Solubilization by reverse micelles: Solute localization and structure perturbation. *Chemical Physics Letters* **1985**, 118, 414-420.
37. MELLO, R. S. Preparação de um material de quitosana em sílica gel para o estudo da adsorção de $\text{Cr}(\text{VI})$ na interface água-minerais. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
38. FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T., Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Química Nova* **2001**, 24, 120-130.

39. MARTE, L.; BEBER, R. C.; FARRUKH, M. A.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; GILLITT, N. D.; BUNTON, C. A.; PROFIO, D. P.; SAVELLI, G.; NOME, F., Specific Anion Binding to Sulfobetaine Micelles and Kinetics of Nucleophilic Reactions. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 9762-9769.
40. SKOOG, A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., Eletroforese Capilar e Eletrocromatografia Capilar. In *Princípios de Análise Instrumental*, Quinta Edição ed.; Bookman, Ed. São Paulo, 2002; pp 687-702.
41. KAMENKA, K.; CHEVALIER, Y.; ZANA, R., Aqueous Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Interchange Group. 1. Micelle Aggregation Numbers. *Langmuir* **1995**, 11, 3351-3355.
42. CHEVALIER, Y.; KAMENKA, K.; CHORRO, M.; ZANA, R., Aqueous Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Interchange Group. 3. Intermicellar Interactions. *Langmuir* **1996**, 12, 3225-3232.
43. BAPTISTA, M. S.; POLITI, M. J., Dipole Oriented Anion Binding and Exchange in Zwitterionic Micelles. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 5936-5942.
44. OKADA, T.; PATIL, J. M., Ion Uptake by Zwitterionic Surfaces. *Langmuir* **1998**, 14, 6241-6248.
45. BAPTISTA, M. D. S.; CUCCOVIA, I.; CHAIMOVICH, H.; POLITI, M. J.; REED, W. F., Electrostatic Properties of Zwitterionic Micelles. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 6442-6449.

46. ISO, K.; OKADA, T., Evaluation of Electrostatic Potential Induced by Anion-Dominated Partition into Zwitterionic Micelles and Origin of Selectivity in Anion Uptake. *Langmuir* **2000**, 16, 9199-9204.
47. MASUDO, T.; OKADA, T., Potentiometric and chromatographic evaluation of ion uptake by zwitterionic micelles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3577-3582.
48. GURAU, M. C.; LIM, S. M.; CASTELLANA, E. T.; ALBERTORIO, F.; KATAOKA, S.; CREMER, P. S., On the Mecanism of the Hofmeister Effect. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 10522-10523.
49. BOSTROM, M.; WILLIAMS, D. R. M.; NINHAM, B. W., Surface Tension of Electrolytes: Specific Ion Effects Explained by Dispersion Forces. *Langmuir* **2001**, 17, 4475-4478.
50. HU, W., Studies on Behaviors of Interactions between Zwitterionic Surfactants and Inorganic Ions by Using an Ion Chromatographic Technique. *Langmuir* **1999**, 15, 7168-7171.
51. BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; MARTE, L.; SAVELLI, G.; BUNTON, C. A., Micellar SN₂ reaction of methyl naphthalene-2-sulfonate and its 6-sulfonate derivative: effect of the negative charge. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 243, 469-475.
52. BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; MARTE, L.; SAVELLI, G.; BUNTON, C. A.; GILLITT, N. D., Micellar effects on SN₂ reactions of alkyl naphthalene-2-sulfonate: The role of hydrophobic substituents. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 236, 85-95.

53. BRINCHI, L.; DI PROFIO, P.; GERMANI, R.; MARTE, L.; SAVELLI, G.; BUNTON, C. A.; SPRETI, N., Effects of micellar head group structure on the spontaneous hydrolysis of methyl naphthalene-2-sulfonate. The role of perchlorate ion. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1998**, 2, 361-364.
54. BUNTON, C. A.; MAHALA, M. M.; MOFFAT, J. R., Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 854-858.
55. CUCCOVIA, M. C.; ROMSTED, L. S.; H., C., Determination of Halide Concentrations at the Interface of Zwitterionic Micelles by Chemical Trapping: Influence of the Orientation of the Dipole and the Nature of the Cation. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 220, 96-102.
56. SÉ, R. A. G.; SOUZA, M. N.; TAVARES, F. W., Tensão Interfacial de Emulsões Asfalteno-Tolueno/Água: Séries de Hofmeister. In *AutoOrg*, Águas de São Pedro-SP/Brazil, 2008; p P108.
57. SMITH, M.; MARCH, J., *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. 5 Ed ed.; New York, 2001; p 2082.
58. PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; TONDO, D. W.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. M.; MICKÉ, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F., The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 14373-14378.
59. ADAMSON, A. W., In *Physical Chemistry of Surfaces*, 5 ed.; Jonh Wiley & Sons: New York, 1990; p 777.

60. MARCUS, Y. J., Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 2995-2999.
61. BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S., Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. *Accounts of Chemical Research* **1991**, 24 (12), 357-364.
62. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. V., Ion exchange in micellar solutions. 1. conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, 1844-1850.
63. ATKINS, P.; DE PAULA, J., Materials 1: Macromolecules and Aggregates. In *Physical Chemistry*, eighth ed.; Press, O. U., Ed. New York, 2006; pp 652-696.
64. HORASAN, N.; S[•]UNNETC,IO[•]GLU, M. M.; SUNGUR, R., EPR spin label study of walnut oil effects on phosphatidylcholine membranes. *Chemistry and Physics of Lipids* **2006**, 140, 1-10.
65. WESSMAN, P.; STRO[•]MSTEDT, A. A.; MALMSTEN, M.; EDWARDS, K., Melittin-Lipid Bilayer Interactions and the Role of Cholesterol. *Biophysical Journal* **2008**, 95, 4324-4336.
66. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.;

ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. *Gaussian 03 Revision D.02 Gaussian, Inc., Wallingford CT* 2004.

67. COSSI, M.; BARONE, V.; CAMMI, R.; TOMASI, J., *J. Chemical Physics Letters* **1996**, 255, 327.

68. ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D., In *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a ed.; Oxford: Butterworth-Heinemann: 1998; p 529.

69. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V., *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*. 11^a ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 2001.

70. SALMORIA, G. V.; NEVES, A.; DALL'OGGIO, E. L.; ZUCCO, C., Preparation of Aromatic Ethers and Dioxolanes Under Microwave Irradiation. *Synthetic Communications* **2001**, 31, 3323-3328.

71. FIFE, T. H.; JAO, L. K., Substituent Effects in Acetal Hydrolysis. *Journal of Organic Chemistry* **1965**, 30, 1492-1495.

72. AMHAR, J.; MONNET, C.; PERCHEC, L. P.; CHEVALIER, Y., Alkylation of methyl nicotinate or isonicotinate with alkyl bromide. *New Journal of Chemistry* **1993**, 17, 237-247.
73. DAVEY, T. W.; DUCKER, W. A.; HAYMAN, A. R.; SIMPSON, J., Krafft Temperature Depression in Quaternary Ammonium Bromide Surfactants. *Langmuir* **1998**, 14, 3210.
74. MASKIL, H., *Structure and Reactivity in Organic Chemistry*. New York: Oxford, 1999.
75. BRANDAO, T. A. S.; PRIEBE, J. P.; DAMASCENO, A. S.; BORTOLUZZI, A. J.; KIRBY, A. J.; NOME, F., Bond Length-Reactivity Correlations for Sulfate Monoesters. The Crystal Structure of Potassium 4-Nitrophenyl Sulfate, $C_6H_4KNO_6S$. *Journal of Molecular Structure* **2005**, 734, 205-209.
76. ROHATGI-MUKHERJEE, K. K., *Fundamentals of Photochemistry*. New Age International: New Delhi, 1992.
77. TURRO, N. J.; YEKTA, A., Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 5951-5952.
78. INFELTA, P. P.; GRATZEL, M., Statistics of solubilize distribution and its application to pyrene fluorescence in micellar systems. A concise kinetic model. *Journal of Chemical Physics* **1979**, 70, (1), 179-190.
79. LOGAN, S. R., *Fundamentals of Chemical Kinetics*. Harlow Essex: Longman: 1996.

80. TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. P.; BUNTON, C. A.; NOME, F., The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles. Control of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. Effects on Acid Equilibria and Rates. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 11867-11869.
81. FRESCURA, V. L. A.; MARCONI, D. M. O.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BLASKO, A.; BUNTON, C. A., Effects of Sulfobetaine-Sodium Dodecanoate Micelles on Deacylation and Indicator Equilibrium. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 11494-11500.
82. ZANETTE, D.; LEITE, M. R.; REED, W.; NOME, F., Intrinsic basicity constant of 10-phenyl-10-(hydroxyimino)decanoate in aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide. Effect of salts and detergent concentration. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 2100-2102.
83. BUNTON, C. A.; WOLFE, B., Problem of pH in micellar catalyzed reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 3742-3749.
84. GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D., Failure of the pseudophase model in the acid-catalyzed hydrolysis of acetals and p-methoxybenzaloxime esters in the presence of an anionic micelle. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, 1127-1130.
85. OLOFSSON, G.; LOH, W., On the use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, 20, 577-593.

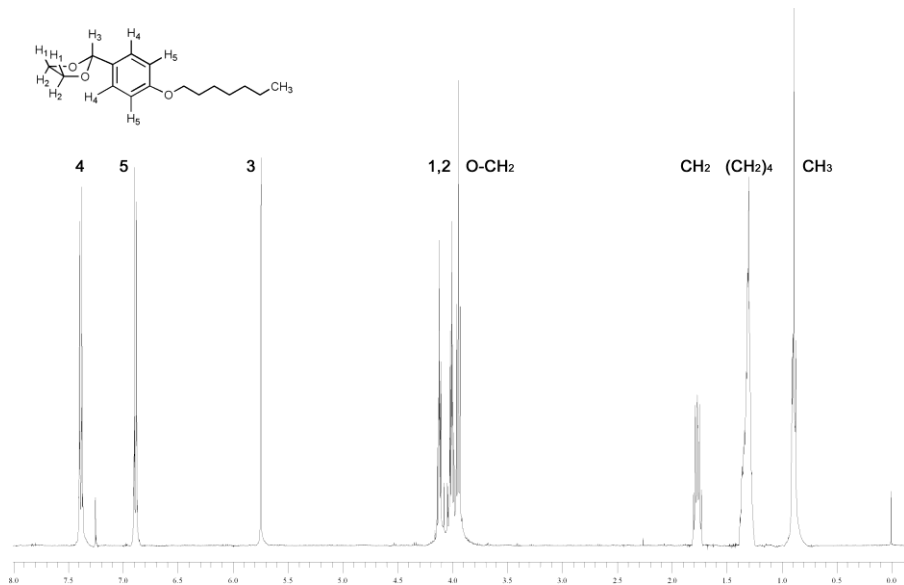
86. PRIEBE, J. P.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F., Anion-Specific Binding to n-Hexadecyl Phosphorylcholine Micelles. *Langmuir* **2010**, 26, 1008-1012.
87. BEBER, R. C.; BUNTON, C. A.; SAVELLI, G.; NOME, F., Incorporation and differential reactivity of anions in zwitterionic sulfobetaine micelles. *Progress in Colloid & Polymer Science* **2004**, 128, 249–254.
88. RUZZA, A. A.; NOME, F.; ZANETTE, D.; ROMSTED, L. S., Kinetic evidence for temperature-induced demixing of a long chain dioxolane in aqueous micellar solutions of sodium dodecyl sulfate: a new application of the pseudophase ion exchange model. *Langmuir* **1995**, 11, 2393–2398.
89. RUZZA, A. A.; WALTER, M. R. K.; NOME, F.; ZANETTE, D., Effects of monoalkyl phosphate surfactants upon the acid hydrolysis of dioxolanes. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 1463–1467.
90. FARRUKH, M. A.; BEBER, R. C.; PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H.; BUNTON, C. A.; NOME, F., Reactivity and Models for Anion Distribution: Specific Iodide Binding to Sulfobetaine Micelles. *Langmuir* **2008**, 24, 12995-13000.
91. GRACIANI, M. M.; RODRÍGUEZ, A.; MUÑOZ, M.; MOYÁ, M., Micellar Solutions of Sulfobetaine Surfactants in Water–Ethylene Glycol Mixtures: Surface Tension, Fluorescence, Spectroscopic, Conductometric, and Kinetic Studies. *Langmuir* **2005**, 21, 7161–7169.

92. SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B., Por que todos os nitratos são solúveis? *Química Nova* **2004**, 27, 1016-1020.
93. PRIEBE, J. P. Estudo da reação de transferência do grupo fosforila do 2,4-dinitrofenil etil fosfato para alfa -nucleófilos e efeitos da incorporação de íons em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
94. BEBER, R. C. Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetaínas. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
95. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed.; São Paulo, 2006.
96. HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, K.; LINDMAN, B., In *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution* John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2003; pp 49-54.
97. WALSTRA, P., In *Physical Chemistry of Foods*, Dekker, M., Ed. New York, 2003.
98. REICHERT, W. M.; TRULOVE, P. C.; DE LONG, H. C., 3-(1-Methyl-3-imidazolio)propanesulfonate: a precursor to a Brønsted acid ionic liquid. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, 66, O591–U4799.
99. ROSEN, M. J., Factors affecting the value of the cmc in aqueous media. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2004; pp 120-121.

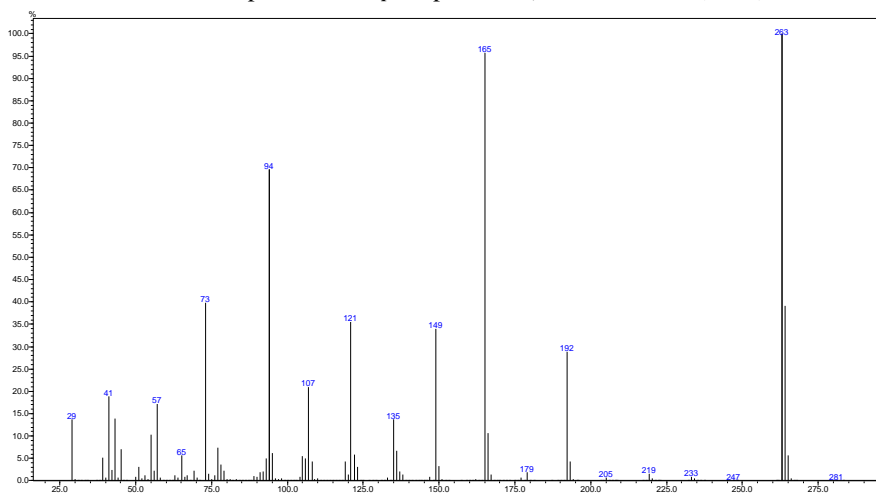
100. ROSEN, M. J., Micellar Aggregation Numbers. In *Surfactants and interfacial phenomena*, JOHN WILEY & SONS: New York, 2004; pp 113-120.
101. HOLMBERG, K., Surfactant-templated nanomaterials synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 274, 355-364.
102. SEPULVEDA, L. S., Absorbances of solutions of cationic micelles and organic anions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, 46, 372-379.
103. SAPELLI, E.; BRANDAO, T. A. S.; FIEDLER, H. D.; NOME, F., Fluorescence of Zn(II) 8-hydroxyquinoline complex in the presence of aqueous micellar media: The special cetyltrimethylammonium bromide effect *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 314, 214-222.
104. JEON, Y.; SUNG, J.; SEO, C.; LIM, H.; CHEONG, H.; KANG, M.; MOON, B.; OUCHI, Y.; KIM, D. J., Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 4735.
105. OHSHIMA, H., A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 168, 269-271.
106. STIGTER, D.; MYSELS, K. J., Tracer Electrophoresis. II. The Mobility of the Micelle of Sodium Lauryl Sulfate and its Interpretation in Terms of Zeta Potential and Charge. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 59, 45-51.

APÊNDICES

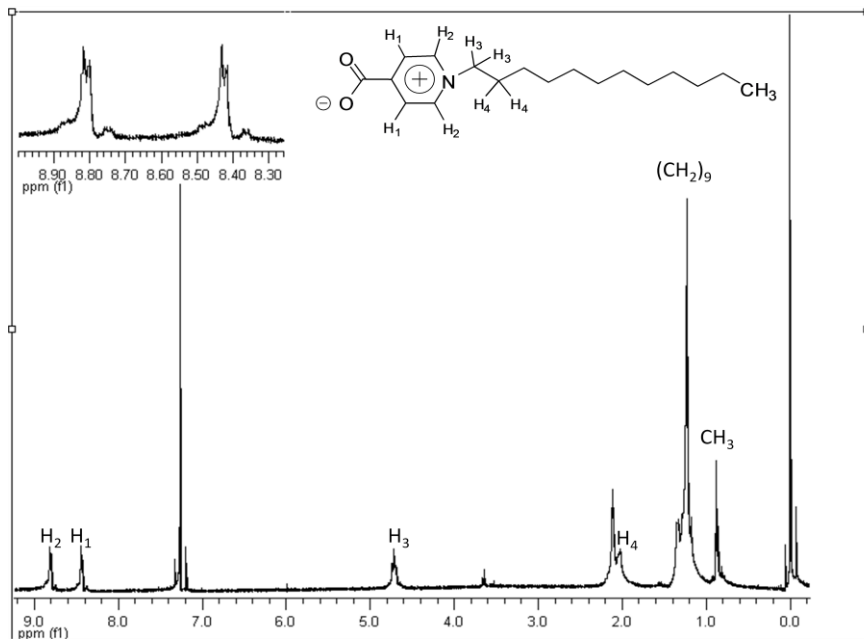
APÊNDICE A. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 2-(p-Heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**) em CDCl_3 a 25 °C.



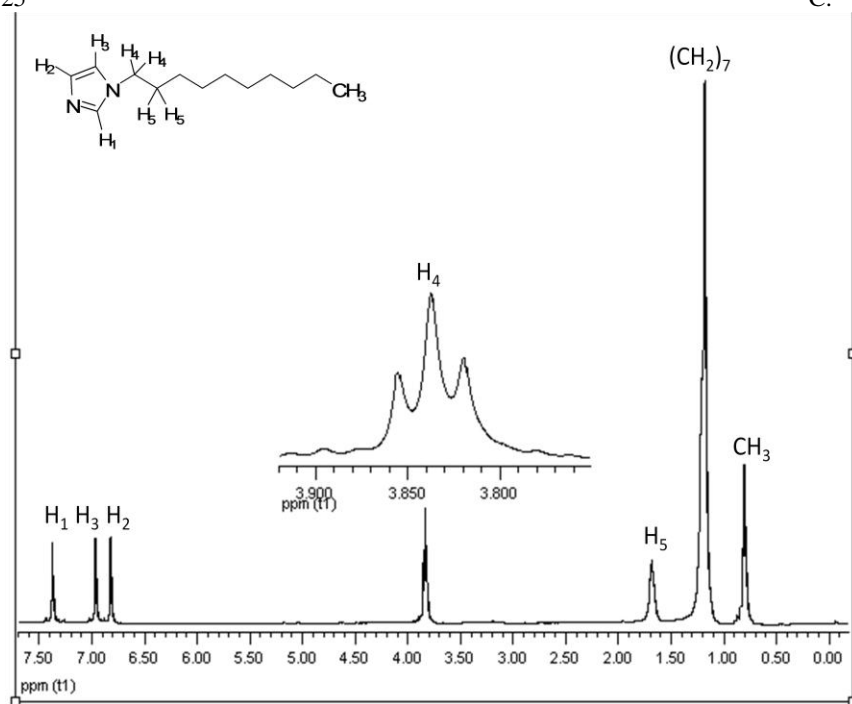
Apêndice B. Fragmentograma de CG/EM do sinal do cromatograma em $t_R=19,90$ min., indicado para ser o 2-(*p*-Heptoxifenil)-1,3-dioxolano (**HFD**).



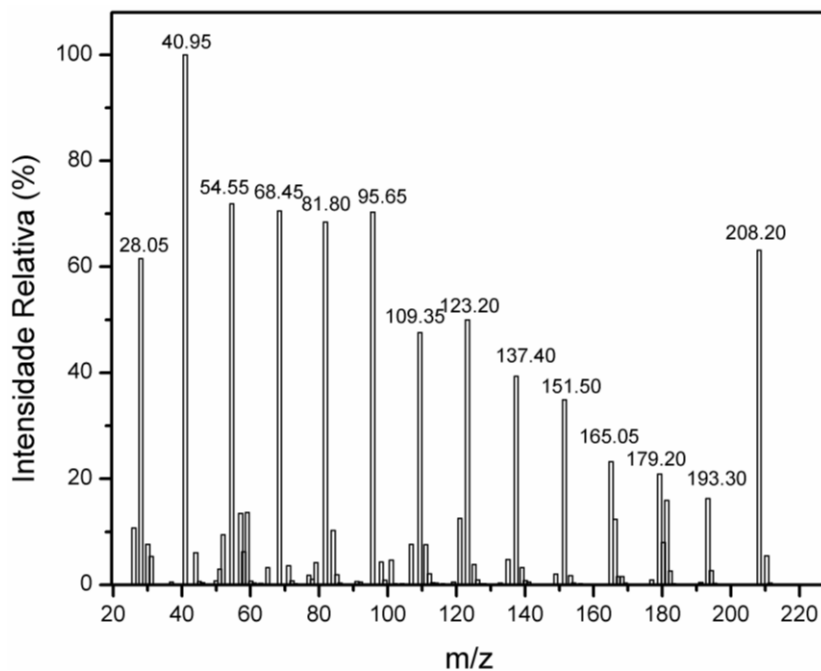
APÊNDICE C. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 4-Carboxi-1-n-dodecilpiridínio (**DPC**) em CDCl_3 a 25 °C.



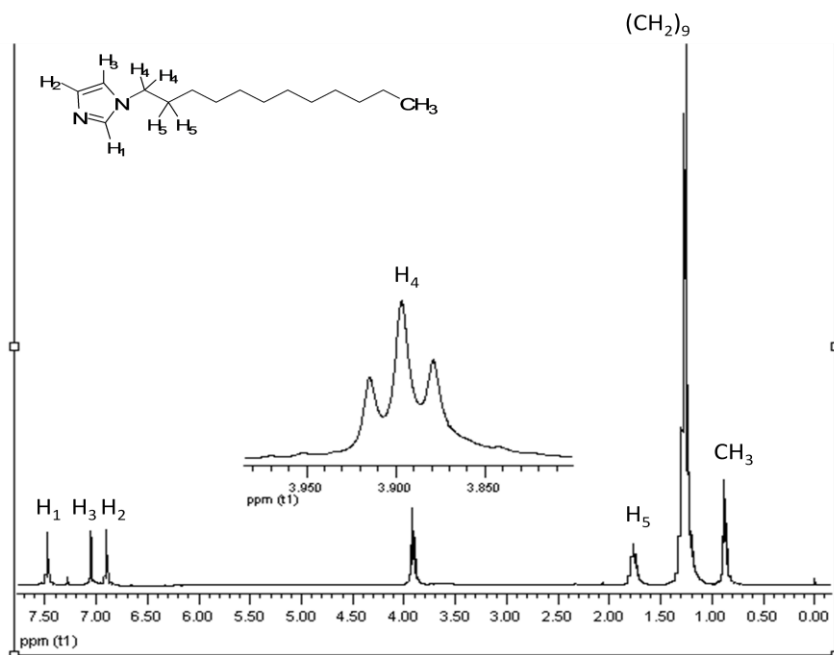
APÊNDICE D. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 1-decilimidazol em CDCl_3 a 25°C .



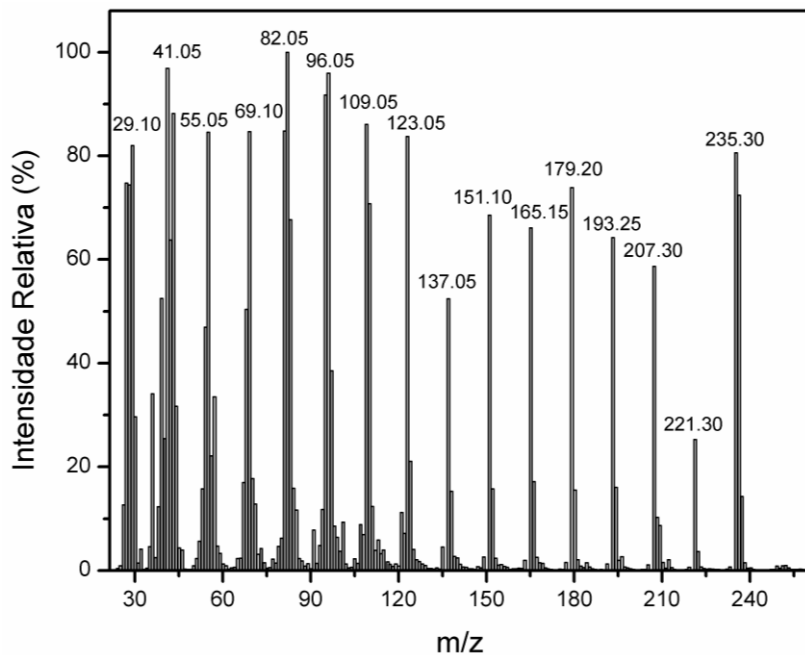
APÊNDICE E. Fragmentograma de espectrometria de massas do 1-decilimidazol obtido por injeção direta



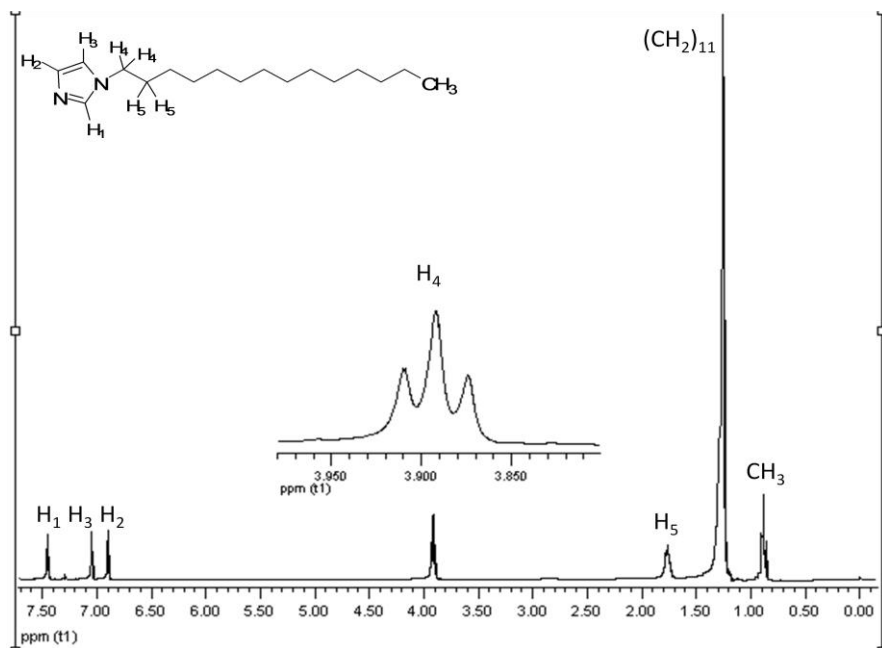
APÊNDICE F. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 1-dodecilimidazol em CDCl_3 a 25°C



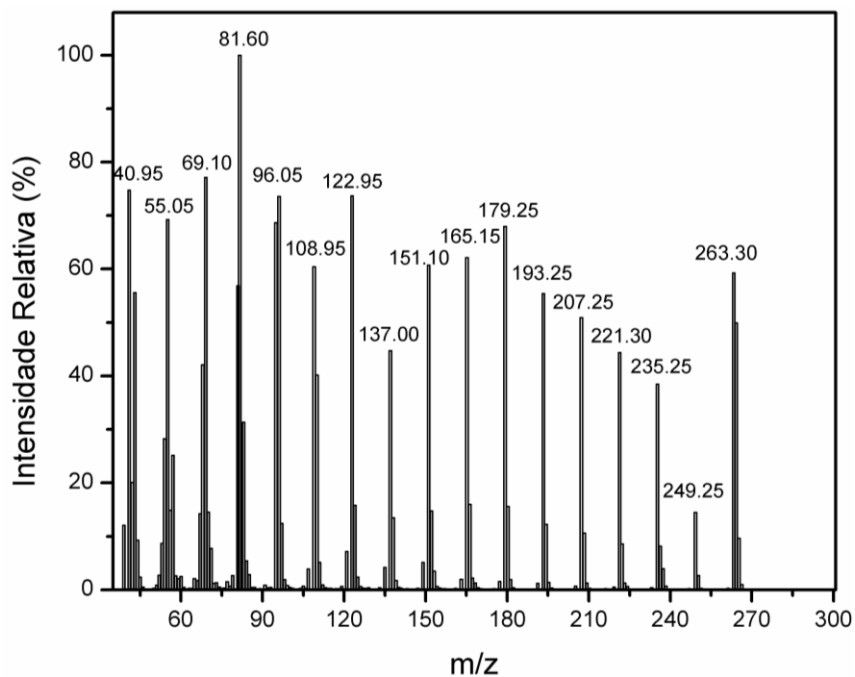
APÊNDICE G. Fragmentograma de espectrometria de massas do 1-dodecilimidazol obtido por injeção direta.



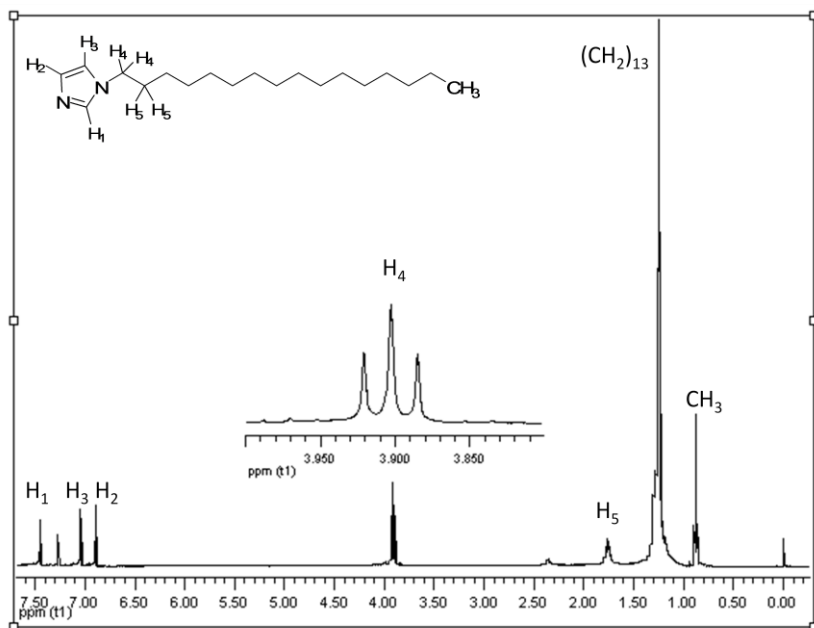
APÊNDICE H. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 1-tetradecilimidazol em CDCl_3 a 25°C .



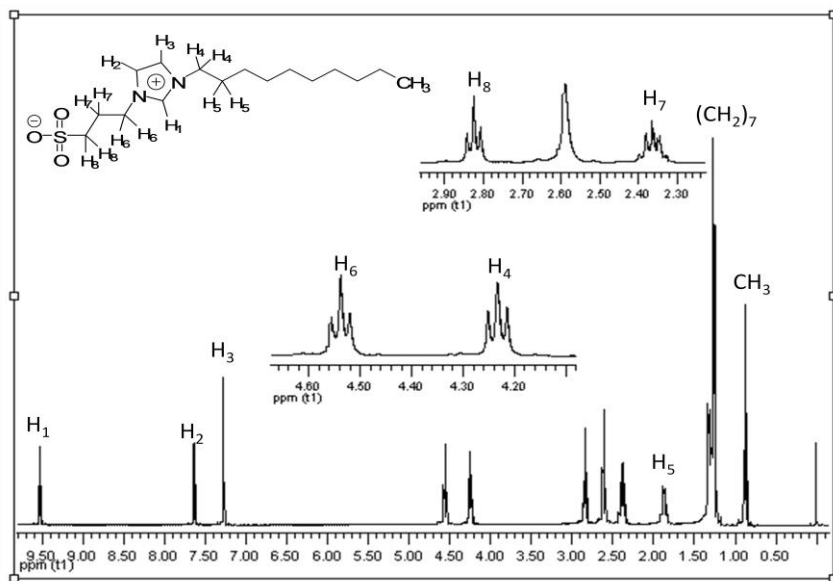
APÊNDICE I. Fragmentograma de espectrometria de massas do 1-tetradecilimidazol obtido por injeção direta



APÊNDICE J. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do 1-hexadecilimidazol em CDCl_3 a 25°C



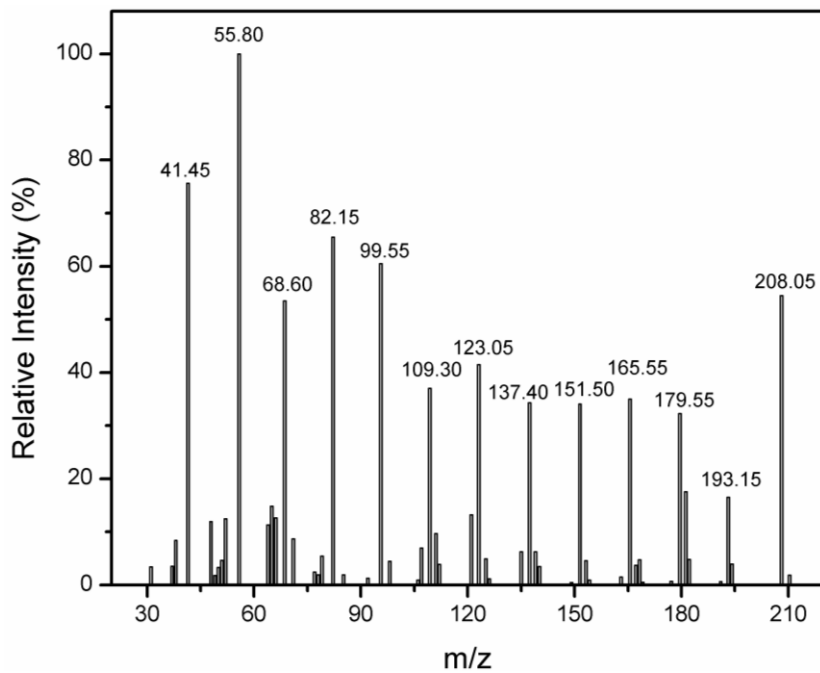
APÊNDICE K. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do **ImS3-10** em CDCl_3 a 25°C



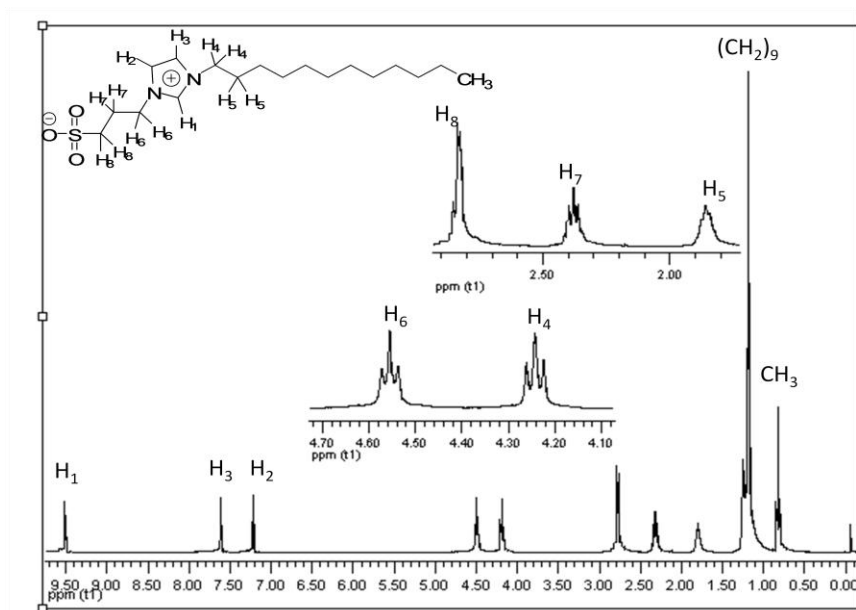
APÊNDICE L. Resultados da Análise Elemental CHN para **ImS3-10**:
 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ M.W. 330,49 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	N	C	H
Calculada	8,48	58,15	9,15
Encontrada	8,50	57,94	9,20

APÊNDICE M. Fragmentograma de espectrometria de massas do **ImS3-10** obtido por injeção direta.



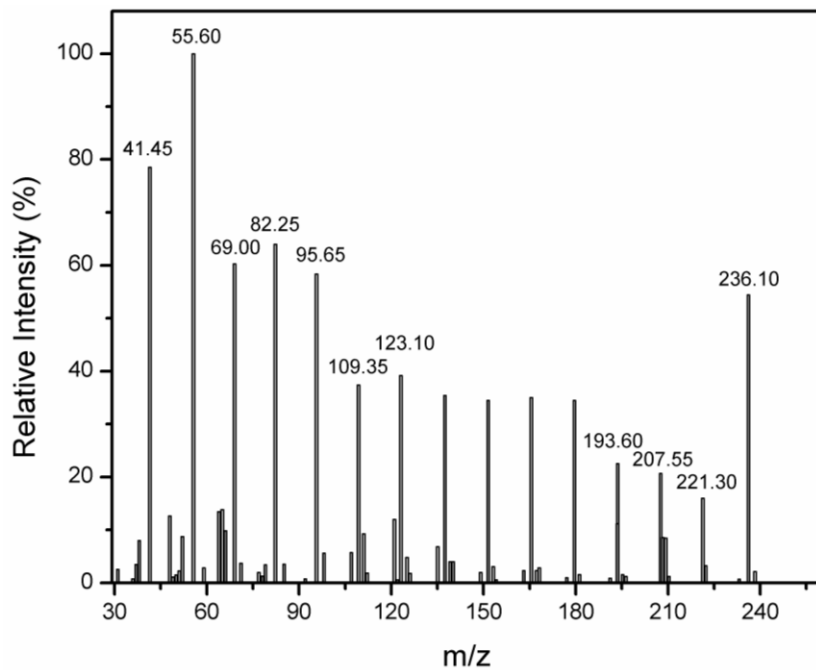
APÊNDICE N. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do **ImS3-12** em CDCl_3 a 25°C



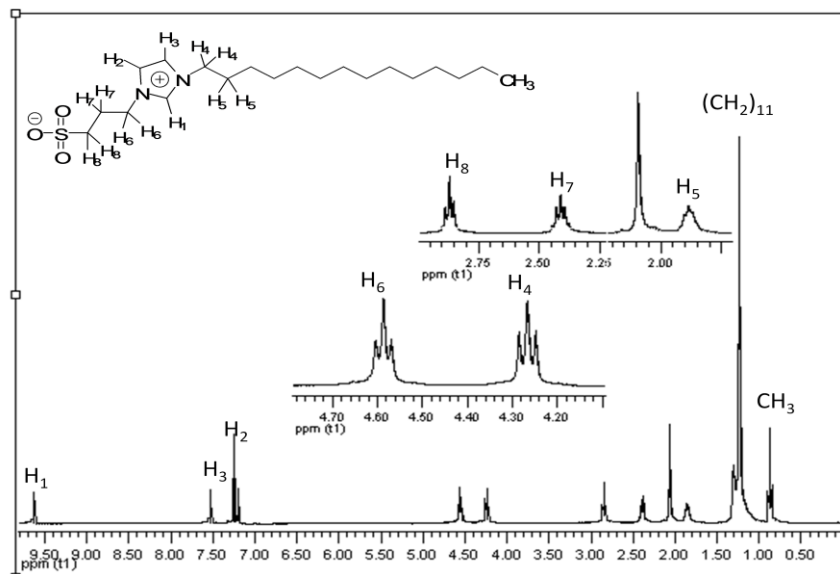
APÊNDICE O. Resultados da Análise Elemental CHN para **ImS3-12**:
 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ M.W. $358,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	N	C	H
Calculada (%)	7,81	60,30	9,56
Encontrada (%)	7,80	59,39	9,45

APÊNDICE P. Fragmentograma de espectrometria de massas do **ImS3-12** obtido por injeção direta



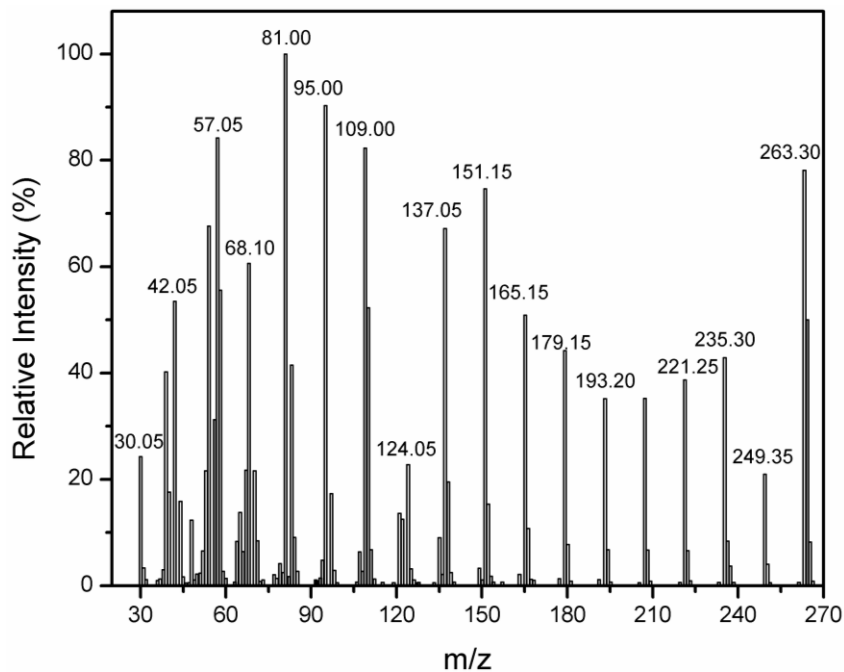
APÊNDICE Q. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do **ImS3-14** em CDCl_3 a 25°C



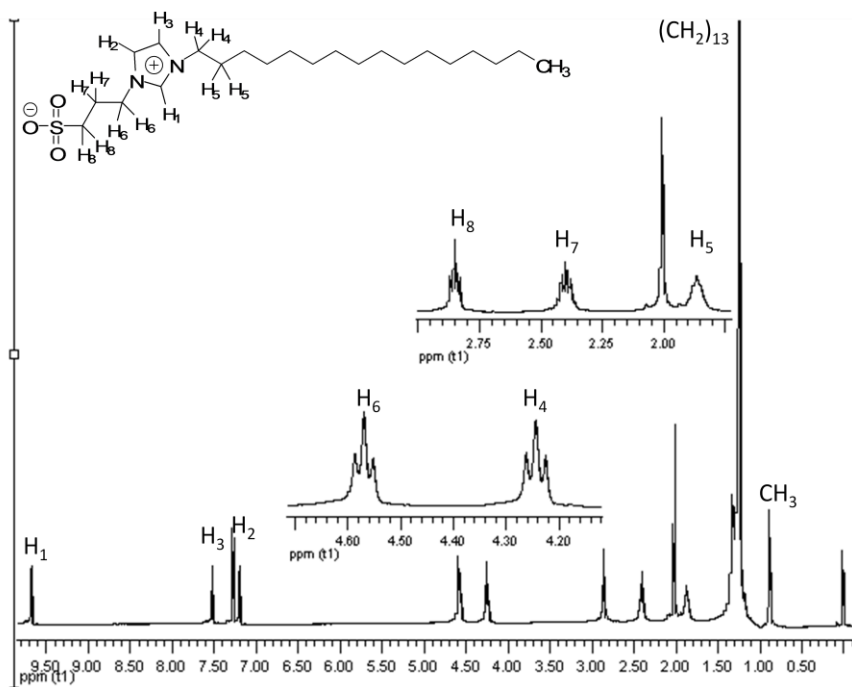
APÊNDICE R. Resultados da Análise Elementar CHN para **ImS3-14**:
 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ M.W. $386,59 \text{ g.mol}^{-1}$

	N	C	H
Calculada (%)	7,25	62,13	9,93
Encontrada (%)	6,88	61,73	9,67

APÊNDICE S. Fragmentograma de espectrometria de massas do **ImS3-14** obtido por injeção direta



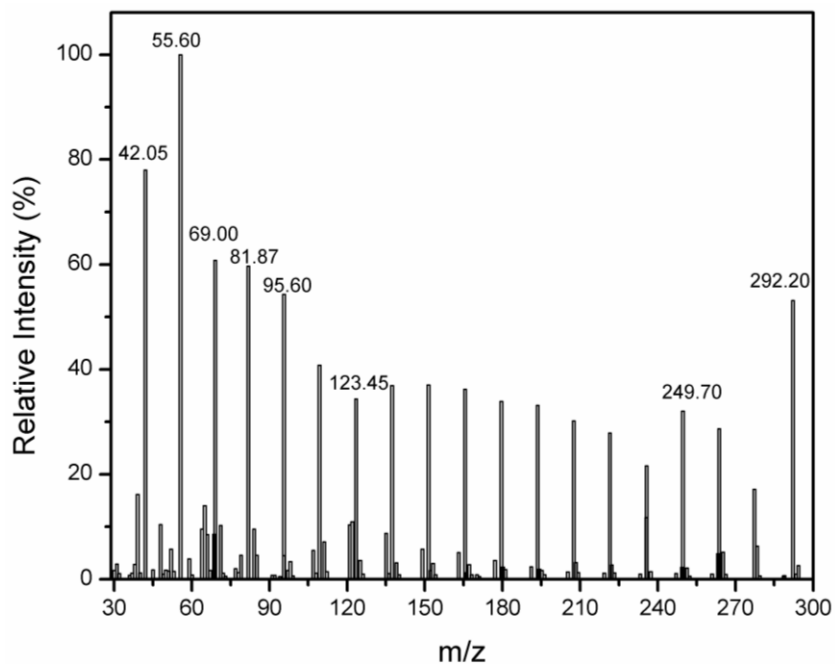
APÊNDICE T. Espectro de ^1H RMN (400 MHz) do **ImS3-16** em CDCl_3 a 25°C



APÊNDICE U. Resultados da Análise Elementar CHN para **ImS3-16**:
 $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ M.W. $414,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	N	C	H
Calculada (%)	6,76	63,73	10,21
Encontrada (%)	6,72	62,09	10,30

APÊNDICE V. Fragmentograma de espectrometria de massas do **ImS3-16** obtido por injeção direta



ARTIGOS PUBLICADOS

TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. P.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles. Control of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. Effects on Acid Equilibria and Rates. *Journal of Physical Chemistry. B.* v.111, p.11867-1869, 2007.

PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; TONDO, D. W.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. M.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. *Journal of Physical Chemistry. B.* v.112, p.14373-14378, 2008.

TONDO, D. W.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring. Evaluating the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles. *Langmuir*, v.26, p.15754–15760, 2010

